



TITLE:

PZT薄膜カンチレバーを用いた多
機能走査プローブ顕微鏡の開発お
よびその応用に関する研究(
Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

佐藤, 宣夫

CITATION:

佐藤, 宣夫. PZT薄膜カンチレバーを用いた多機能走査プローブ顕微鏡
の開発およびその応用に関する研究. 京都大学, 2004, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2004-01-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k10539>

RIGHT:

PZT 薄膜カンチレバーを用いた多機能走査プローブ顕微鏡
の開発およびその応用に関する研究

佐藤 宣夫

2003 年

目 次

第 1 章	序論	1
1.1	研究背景	1
1.2	研究課題	7
1.3	本論文の構成	8
第 2 章	PZT 薄膜カンチレバーを用いたプローブ顕微鏡の動作原理	10
2.1	AFM の測定原理	10
2.2	PZT 薄膜カンチレバーの作製	18
2.2.1	PZT 薄膜の成膜	18
2.2.2	作製工程	20
2.2.3	PZT 薄膜カンチレバーの問題点	25
2.3	AFM の測定モード	27
2.3.1	探針 - 試料間に働く力	27
2.3.2	カンチレバーの駆動方式	29
2.4	ダイナミックモード AFM での検出方式	31
2.4.1	AM 検出	33
2.4.2	FM 検出	35
2.5	ナノスケール光学特性および電気特性の評価	38
2.5.1	近接場光学顕微鏡 (SNOM) の原理	38
2.5.2	ケルビンプローブ表面力顕微鏡 (KFM) の原理	44
2.6	まとめ	47
第 3 章	PZT 薄膜カンチレバーの特性評価	48
3.1	形状および探針内部の評価	48
3.1.1	走査電子顕微鏡による観察	49
3.1.2	レバーの加工	53
3.1.3	エネルギー分散形 X 線分析	55
3.2	特性評価	59
3.2.1	周波数特性	59
3.2.2	圧電特性	63

3.3	PZT 薄膜カンチレバーによる多機能 SPM の基本構成	65
3.3.1	光学顕微鏡系	65
3.3.2	AFM ユニット系	66
3.3.3	走査・フィードバック制御系	69
3.3.4	表面形状の観察	72
3.3.5	表面形状の分解能	73
3.4	PZT 薄膜カンチレバーを用いた SNOM の基本特性	78
3.4.1	装置構成	78
3.4.2	距離依存特性	80
3.4.3	散乱透過光の偏光特性	81
3.4.4	表面形状像および SNOM 像の観察	88
3.4.5	SNOM 信号の検出分解能	94
3.5	PZT 薄膜カンチレバーを用いた KFM の基本特性	98
3.5.1	装置構成	98
3.5.2	分極反転処理と表面電位像観察	100
3.5.3	表面電位の検出分解能	101
3.6	まとめ	106
第 4 章	機能性材料のナノスケール構造物性評価への応用	107
4.1	ナノ粒子を含有した PVA 薄膜	107
4.1.1	ナノ粒子の特徴	108
4.1.2	作製方法	110
4.1.3	観察結果	111
4.2	Au+PS 粒子の混合分散試料	116
4.2.1	作製方法	116
4.2.2	光学顕微鏡と電子顕微鏡による観察	117
4.2.3	SNOM+KFM の同時観察	118
4.3	M5T 単分子膜	121
4.3.1	作製方法	122
4.3.2	SNOM+KFM の同時観察	122
4.3.3	赤色光照射時の KFM 観察	124
4.4	強誘電体結晶	125
4.4.1	PTO 単結晶	125
4.4.2	BIT 単結晶	128
4.5	PZT 薄膜	131
4.5.1	酸化物強誘電体	131
4.5.2	作製方法と構造評価	131
4.5.3	ドメイン構造の観察	133

4.6	P (VDF/TrFE) 薄膜	137
4.6.1	フッ素系有機強誘電体	137
4.6.2	作製方法と構造評価	140
4.6.3	ドメイン構造の観察	142
4.7	まとめ	147
第 5 章	PZT 薄膜カンチレバーによる微細加工および高速観察への展開	148
5.1	基本構成	148
5.2	逆圧電特性	153
5.3	微細加工	155
5.3.1	装置構成	155
5.3.2	PVA 膜への加工	157
5.3.3	CD-ROM 基板への加工	160
5.4	高速走査	161
5.4.1	試料構造と SEM による表面観察	161
5.4.2	装置構成	162
5.4.3	測定結果	162
5.5	まとめ	165
第 6 章	結論	166
6.1	総括	166
6.2	今後の課題	169
付 録 A	エバネッセント 光および近接場光の減衰定数	171
付 録 B	エネルギー分散形 X 線分析の空間分解能とパラメータ	176
参 考 文 献		183
研 究 業 績		194
謝 辞		197

第1章 序論

21 世紀のあらゆる産業の基盤技術になると注目される技術に、ナノテクノロジー (nanotechnology) がある。これまで培われてきたトップダウン (top down) 技術と原子・分子を操作し新たな機能を創造するボトムアップ (bottom up) 技術とが、ナノメートル (nm: ナノは 10^{-9}) のサイズで融合するのがナノテクノロジーである。本章では、本研究の背景にあるナノテクノロジーを紹介し、研究課題を挙げ、本論文の構成について述べる。

1.1 研究背景

我が国の経済再生への基本方針は、「創造的破壊としての聖域なき構造改革」^[1] である。この中で不良債権処理、雇用対策、安定した金融システムの構築のほか経済活性化のための「科学技術基本政策」、具体的には人材大国と科学技術創造立国の実現、知的資産の倍増、教育改革を進めるとともに、4 分野 (ライフサイエンス、情報技術、環境、ナノテクノロジー・材料) への戦略的重点化がある。その中でも機能としての最小単位とも言われる「ナノ (nano)」のサイズを扱う技術、ナノテクノロジーは 21 世紀のあらゆる産業の基盤技術になるとの期待から、特に注目されている^[2]。

米国は、2000 年 1 月にナノテクノロジー国家戦略 (National Nanotechnology Initiative; NNI) を大々的に打ち立てた。これはナノテクノロジー関連予算を倍増させ、基礎研究や原子メモリなどの挑戦的な研究課題を掲げ、それらの研究を進めるための国内ネットワークの確立を推進するものである。米国政府による「ナノテクノロジー」の定義は、縦・横・高さのうちの 1 辺が少なくとも 100nm 程度、もしくはそれ以下の物質の構造と機能を制御するテクノロジーとなっている^[3]。

こうした動きは世界各国でみられており、日本も例外ではない^{[4],[5]}。これはナノテクノロジーが、これまでの様々な技術分野を融合し、新しい分野として発展していく可能性を示していることに他ならない。例えば、先の戦略的重点化の 1 つであるライフサイエンスでは、「生物に学ぶ」が合い言葉のバイオテクノロジー (biotechnology) がその中核を担っているが、ナノバイオロジー (nano-biology)^[6] という言葉に象徴されるように、ナノテクノロジーとバイオテクノロジーは融合し、ゲノム (genome) 解読などの研究開発のほか、ゲノム創薬や再生医療への発展に寄与している。

一方、これまで我が国の研究の推進母体は、大学または個々の企業研究所であった。今後は、産学官の共同・連携が肝要となり、さらにはベンチャー企業という第4極も注目されている。これはナノテクノロジーが従来の産業技術と比較して、百分の一以下の設備投資で実現できるためである。またベンチャー・中小企業が参入しやすい産業として発展することは、斬新なナノテクノロジーの活用方法の誕生が期待される。加えて、2010年のナノテクノロジー関連市場は27兆円に達するとの見方^[4]があることから、様々なメディアによってナノテクノロジーが経済再生による活性化のトリガーになると予測され、「ナノテクは打ち出の小槌」とも紹介される所以である。

以下では、ナノテクノロジーの根幹を成す「顕微鏡技術」、ナノスケールでも発現する強誘電性の応用例としての「強誘電体薄膜」および「マイクロエレクトロメカニカルシステム (microelectro mechanical systems ; MEMS)」について紹介し、強誘電体薄膜の成膜および MEMS 技術を応用して作製される「PZT 薄膜カンチレバー」について述べる。

ナノテクノロジーと顕微鏡技術

2002年、我が国では初となるノーベル賞 (Nobel Prize)^[7] のダブル受賞はとても明るいニュースであった。物理学賞を受賞した小柴昌俊・東大名誉教授の「カミオカンデ」^[8] はニュートリノを検出する計測装置開発の功績が認められたものである。また化学賞を受賞した田中耕一氏は、従来では解析しにくかった生体高分子を解析できる質量分析装置を実用化^[9] したことが評価された。しかも化学賞は白川英樹・筑波大名誉教授^[10]、野依良治・名古屋大教授に次ぎ、三年連続の受賞という快挙であり、これからの日本の経済・社会の発展に寄与する科学技術に、大きな励みとなった。

さてノーベル賞は、高度な理論の提唱のみが受賞の対象だと一概に思われるが、2002年の日本人ダブル受賞のように分析・計測機器の開発でも数多く授与されている。物理学賞において古くは、X線を使った結晶構造解析 (W. H. Bragg, W. L. Bragg / 1915) や素粒子の飛跡を見る霧箱 (C. T. R. Wilson / 1927) がある。ここ20年間でも、電子顕微鏡・走査トンネル顕微鏡 (E. Ruska, G. Binnig, H. Rohrer / 1986)、高精度原子分光法 (H. G. Dehmelt / 1989)、多線式比例計数箱 (G. Charpak / 1992)、中性子による測定技術 (C. G. Shull / 1994) と相次いでいる。

また化学賞では、質量分析器 (F. W. Aston / 1922)、波長以下サイズのコロイド (colloid) 粒子の観察を可能にした限外顕微鏡 (R. A. Zsigmondy / 1925)、警察の科学捜査において活用されるクロマトグラフィー (chromatography) (A. J. P. Martin / 1952)、生体の診断に使われる核磁気共鳴装置 (R. R. Ernst / 1991) などがある。

これらは、見えない現象を捉えることが人類の知の世界を広げるからに他ならないだろう。先に紹介した1986年の物理学賞は、まさに従来の顕微鏡では見ることはできない、小さなサイズを可視化することに成功した顕微鏡関連技術が受賞したのである。

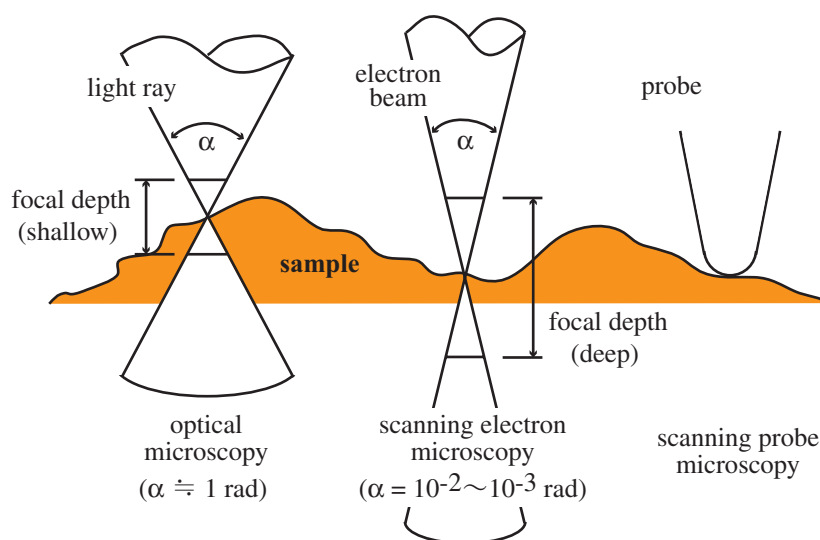


図 1.1: 焦点深度の違い

従来の光学顕微鏡の分解能は、用いる光の波長に依存することはよく知られている。今日の精密な加工技術によって作製・構築される光学顕微鏡でも、その分解能の限界は数百 nm であり、倍率にして 2000 倍程度である。

そのためナノスケールを最初に視覚化できたのは、走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope ; SEM)⁽ⁱ⁾である。SEM は 1931 年に Berlin 工科大学の Ruska 博士らによって開発され^[11]、1933 年には短焦点の磁界レンズの発明によって、その倍率は約 10000 倍に到達し光学顕微鏡の倍率を上回った^[12]。

SEM の原理は、量子力学で教えるように、電子は粒子とともに波としても振る舞う (ド・ブロイ (de Broglie) 波) ことから、電子の加速次第によって電子の波長は 10nm 以下となり、結果としてナノスケールを視覚化できることとなる (詳細は第 3.1.1 節)。

現在までに SEM は技術的な改良が施され、水平分解能はサブナノメートル (10^{-10}m) に達している^[13]。また原理的に焦点深度が深い像 (図 1.1 参照) が得られることから、凹凸の激しい試料表面の構造を肉眼で物を見るのと同じような感覚で観察できることも特徴の 1 つである。

しかしながら、ナノスケールで加工された材料やデバイスの構造評価では、平面だけでなく、その高さ、すなわち 3 次元形状の把握が必須であり、その評価手法の確立が求められている。これまで微細な構造評価に用いられた SEM も、2 次元レベルでの観察である点では光学顕微鏡と同じである。また焦点深度の深さから、物質の表面の凹凸を 3 次元でナノスケール定量計測する能力は持っていない。

(i) 光学顕微鏡における光線の代わりに電子線、光学レンズ (lens) の代わりに電界・磁界レンズ (電子レンズ) を用いて、試料の拡大像または電子解析像を得る装置の総称。走査型、透過型、反射型がある。

この問題を解決する顕微鏡が「走査プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope ; SPM)」である。1981 年に IBM の Zurich 基礎研究所の Binnig 博士、Rohrer 博士らが開発した走査トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope ; STM)^[14] が、今日の SPM の発端である^[15]。

STM では安定して原子・分子の配列を観察でき (その原理は第 2.1 節を参照) バイアス (bias) 電圧とトンネル電流のスペクトル (spectrum) を測定して試料表面の局所的な状態密度の評価も可能である^[16]。しかし探針と試料の間を流れる電流を計測するため、試料は導電性を有している必要があり、結果として観察試料に制限がある。

そして 1986 年に、Stanford 大学の Quate 博士らによって原子力顕微鏡 (Atomic Force Microscope ; AFM) が開発された^[17]。AFM の原理 (詳細は第 2.1 節を参照) は、カンチレバー (cantilever) の探針と試料間に働く原子間力を検出して、ナノスケールの解像化を実現する。また観察試料に導電性を要求しないため、STM では不可能であった絶縁性試料の観察が可能である。現在では摩擦力^[18] や電氣的^[19]、磁氣的^[20] な性質、機械的性質^[21] などが解析され、原子分解能を持つ顕微鏡の開発が行われている^[22]。

SPM は 3 次元像が得られるため、これまでの顕微鏡にはない新しい視点を与える。特にナノスケール構造では 3 次元形状の把握が必須であり、デバイス開発の観点からも重要である。また SPM は試料を構成する原子・分子に直接アクセスすることから、観察・分析だけでなく、加工・操作・制御についても注目されている。実際、1990 年に IBM の Almaden 研究所の Eigler 博士らが原子を自由に配列して「IBM」という文字を作り上げ^[23]、ナノテクノロジーにおける SPM の具体的な表現例として注目された。

これまで述べてきたように、SPM はナノスケール構造計測及びデバイス開発において必須である。今日まで様々な顕微鏡技術の研究・開発によって、ナノテクノロジーが進展していることは紛れもない事実であり、今後もさらなる観察・評価技術の向上が重要となるであろう。また電子デバイスの高集積化や磁気記録媒体の高密度化は、やがて物理的限界に達すると予想されるため、原子・分子スケールの加工・記録・制御技術に大きな期待が集まっている。

しかしながら、SPM はナノスケールでの万能ツール (tool) としては、ただ一つの問題点があることは否定できない。それは SPM の構造上、現在ではその (走査) 速度に限界があることである。そのため、ナノテクノロジーを活かしたデバイスを SPM を用いて実現するとしても、未だ大量生産の手段の見通しが立っていない。大量生産の見通しが立たない中で、原子メモリや分子コンピュータ (molecular-computer)、ナノマシン (nano-machine) といった応用を考えることは非常に難しい。

この SPM の唯一の問題点を打破するために、SPM の高速化^[24] またはマルチプローブ (multi-probe) 化^[25] がナノテクノロジーの大量生産手段の候補として挙げられる。そのほか現在の微細加工技術の主流であるフォトリソグラフィ (photolithography) における光源の短波長化^[26]・近接場光の利用^[27]、自己組織化を応用した技術^[28] などが提案され、多くの研究が続けられている。

強誘電体薄膜

ナノテクノロジーにおいてナノスケールで、その機能を発現する「強誘電性」が注目されている^[29]。強誘電体⁽ⁱⁱ⁾は、その結晶学的な異方性から圧電性、焦電性、電気光学効果、非線形光学効果、音響光学効果といった実に多様な機能性が知られている^[31]。

強誘電体の歴史は、1921年にロッシェル(Rochelle)塩($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)の強誘電性が確認されたことに始まり、1935年にリン酸2水素カリウム(KH_2PO_4)、1942年頃にチタン酸バリウム(BaTiO_3)の強誘電性が確認され^[32]、その後も多くの強誘電体材料が研究された。しかしデバイスとしての応用は、セラミックス(ceramics)や単結晶といったバルク(bulk)材料であった^[33]。

1980年中頃になり、宇宙空間での使用を目的とした耐放射線性メモリに強誘電体の自発分極による情報保持の応用が提案された。実際にチタン酸鉛(PbTiO_3)とジルコン酸鉛(PbZrO_3)の固溶体であるジルコン酸チタン酸鉛($\text{PZT} : \text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3)$)の薄膜を用いた強誘電体メモリが実用化された^[34]。

現在では強誘電体薄膜メモリの研究に触発され、また強誘電体薄膜が併せ持つ圧電性・逆圧電性を利用してセンサ(sensor)^[35]やアクチュエータ(actuator)^[36]、さらに電気光学効果を利用したオプトエレクトロニクス(opto-electronics)素子^[37]への応用に関する観点からも、強誘電体の研究・開発が続けられている。

しかし従来のバルク強誘電体材料に関する知見だけでは、通用しない現象が薄膜材料において認識され始めている。特に、ドメイン(domain)構造の微視状態に関する知見の不足が挙げられる。これは強誘電体薄膜においてドメインの微視状態を観察、評価する手法が確立されていないことに他ならない。

単結晶のように大きなドメイン構造を有する場合は、偏光顕微鏡がドメイン観察手段である^[38]。しかし薄膜試料のように粒径がナノスケールである場合、偏光顕微鏡では分解能が足らず、評価装置として使用できない。そのため強誘電体薄膜のドメイン構造評価を実現する、ナノスケール分析手法の確立に期待が寄せられている^[39]。

MEMS 技術

半導体集積回路の製造に重要な集積化技術や薄膜技術を用いて、電子回路だけでなくセンサやアクチュエータのような異なる要素をSi基板上などに集積化させ、小型でありながら複雑で高度な働きを担うMEMS技術の研究も近年盛んに行われている^[40]。

MEMSの主な構成要素としては、変位の検出部分であるセンサと駆動部分であるマイクロアクチュエータがある。マイクロアクチュエータの駆動方式は、静電型のほか圧電型、形状記憶合金、熱膨張の利用などが挙げられる。特に静電型アクチュエータは研究開発が進んでいるが、静電力は距離の2乗に反比例するために制御が難しい。

(ii)「自発分極を持ち外部からの電界により、その分極方向を反転させることができる誘電体」と定義される^[30]。

一方、圧電アクチュエータは他の方式に比べて、エネルギー密度および発生力が大
きい、応答速度が速い、キャパシタ (capacitor) 構造を作製するだけで良く構造が簡
単、駆動電圧が低い、といった優れた特長を持っている。また構造体自身が電界に比
例して伸縮するため設計が容易である、Si 半導体とオンチップ (on chip) で組み合わ
せることで多機能化、信号ノイズ (noise) の低減、パッケージコスト (package cost)
の引き下げなどの利点も加わるために盛んに研究・開発されている^[41]。

ところが、圧電特性に優れる強誘電体材料をマイクロアクチュエータに応用する際、
その具体的な作製プロセス (process) において問題がある。それはバルクセラミック
からの機械加工や研磨による薄片化、ドクターブレード (doctor blade) 法^[42] などの
従来型窯業のプロセスでは、半導体プロセスとの一体化が難しいことである。その
ため作製プロセスに付随して、微細化や生産性において限界があるのである^[43]。

強誘電体薄膜と MEMS 技術を応用した PZT 薄膜カンチレバー

先の MEMS 技術において、プロセスに起因する問題点は、圧電材料として強誘電体
薄膜を利用する、すなわち圧電材料に PZT 薄膜を適用することで解決がみられた。こ
れは強誘電体薄膜メモリで培われた薄膜作成技術の寄与が大きい。そして実際に超音
波モータ (motor)^[44]、マイクロポンプ (micro pump)^[45] などが実現された。

渡辺・藤井らは高周波スパッタリング (RF sputtering) 法および 2 段階プロセス法
によって、比較的低温で PZT 薄膜を堆積させる技術を確立し、変位センサ付き AFM
カンチレバーへと応用した。具体的には、圧電薄膜として PZT 薄膜を堆積させた微細
加工カンチレバー⁽ⁱⁱⁱ⁾を作製したのである^{[46]–[52]}。

現在の AFM カンチレバーの微小な変位を検出する方法として、一般的なものは「光
てこ法」である (詳細は第 2.1 節)。しかしながら近年、多方面で利用される SPM な
らではの問題として、その評価に適さない事例が指摘されている。特に観察試料の光
物性評価を行う際に、光を用いて微小変位検出を行っている従来の AFM においては、
その光こそが問題であり、この問題点は致命的である^[53]。

この問題を解決する方法として、自己検出型の AFM カンチレバーを用いることが
挙げられる。先の PZT 薄膜カンチレバーは、堆積させた PZT 薄膜を微小変位センサ
として使用することで、自己検出型の AFM カンチレバーとなる。

本研究では強誘電体薄膜と MEMS 技術を応用して作製される PZT 薄膜カンチレバー
を用いた AFM によって、全く光ノイズのない、さらには同一の局所領域における表
面形状観察、光・電子物性評価といった多機能な SPM を構築する。

加えて PZT 薄膜のカンチレバーは、その逆圧電特性を利用して、マイクロアクチュ
エータにも応用できる^[51]。機械的な微細加工、フィードバックアクチュエータとして
の利用による高速 AFM 観察、またそれぞれが独立した変位検出機構を有することか
ら、マルチプローブ化への応用も比較的容易に実現できると考えられる。

⁽ⁱⁱⁱ⁾ 本論文においての「PZT 薄膜カンチレバー」である。

1.2 研究課題

SPM はナノテクノロジーにおいては必須のツールであり、様々な研究・開発が続けられている。このことは、まだ SPM は発展の段階にあることに他ならない。特にナノスケールで 3 次元で形状を捉えるだけでなく、光あるいは電子物性をナノスケールで評価する方法は、ナノテクノロジーによって作製される光・電子デバイスの評価には必須であろう^{[54],[55]}。

そこで本研究では、ナノスケールでの光・電子物性評価に SPM を適用する。実際には自己検出型カンチレバーである、PZT 薄膜カンチレバーを用いたダイナミックモード (dynamic-mode) 動作型の AFM を構築する。そのため具体的なナノスケールの構造物性評価としては、表面形状の観察のほかナノスケールでの光学特性評価として、本研究装置を散乱型の近接場光学顕微鏡 (Scanning Near-field Optical Microscopy ; SNOM) として利用する。またナノスケールでの電気特性評価として、本研究装置をケルビンプローブ表面力顕微鏡 (Kelvin-probe Force Microscopy ; KFM)^[56] として利用する。これらによって、まったく光ノイズのないナノスケールでの局所的な光・電子物性の評価方法の確立が期待される。

そのためにはまず、PZT 薄膜カンチレバーを用いたダイナミックモード AFM を構築していくにあたって、その PZT 薄膜カンチレバーの構造や特性を詳細に調べる必要がある。

また自己検出型の PZT 薄膜カンチレバーを含めた本研究装置によって観測できる表面形状、光物性、電子物性の評価性能を十分に把握する必要がある。そのためナノスケールの構造を持つ既知材料の観察を行う。

さらにナノスケールでの機能性材料として期待される強誘電体薄膜を、本研究装置で観察する。強誘電体薄膜の観察に応用することによって、ナノテクノロジーにおける SPM の具体的な利用用途を提示する。

一方、AFM の本質的な問題点である、その走査速度 (観察時間) についても PZT 薄膜カンチレバーの、PZT 薄膜を変位検出ではなく、マイクロアクチュエータとして利用しフィードバック (feedback) 制御機構を担わせることで、その打開策を提案し、高速で表面形状像を取得できる AFM を実現する。

このように本研究の目的は、PZT 薄膜カンチレバーを用いた多機能 SPM を新規に構築し、ナノスケールでの材料評価方法を確立することにある。

具体的には、PZT 薄膜カンチレバーを用いたダイナミックモード AFM を構築し、ナノスケールでの同一箇所での表面形状像ならびに、微小光学像 (SNOM 像)、表面電位像 (KFM 像) の観察ツールとしての用途を確立し、さらに高速走査へと展開する。これらのことからナノテクノロジーの進展に本研究ならびに本研究装置が寄与できる、と期待する。

1.3 本論文の構成

第1章では、本研究の背景にあるナノテクノロジー、その中核を担う顕微鏡技術について紹介し、SPMの唯一の問題点とも言える走査速度について言及した。またナノスケール機能性材料としての強誘電体薄膜の評価技術の必要性、およびMEMS技術において重要な圧電材料に強誘電体薄膜を利用して作製されるPZT薄膜カンチレバーを紹介した。最後に研究課題を述べ、PZT薄膜カンチレバーを用いた多機能SPMの構築、およびその応用を行うことを本研究の目的として述べた。

第2章では、PZT薄膜カンチレバーを用いたプローブ顕微鏡の動作原理について述べる。AFMの歴史および原理を略説し、AFM動作に重要となる探針 - 試料間距離に働く力について考察する。またカンチレバーを振動させて測定を行うモード、「ダイナミックモード」動作によるAFMの2種類の検出方式(AM検出、FM検出)を紹介する。さらにAFMによって可能となるナノスケールでの光学特性ならびに電気特性への応用について述べる。

第3章では、本研究装置の特徴であるPZT薄膜カンチレバーの特性評価を述べる。PZT薄膜カンチレバーに堆積されるPZT薄膜の成膜、また SiN_x ピラミッド形探針を有するSiカンチレバーに、PZT薄膜を堆積させたPZT薄膜カンチレバーの作製工程を紹介する。さらにカンチレバーにおいて重要となる探針先端、ならびに探針内部をSEMを用いて観察し、その評価を行うほか、特性評価としての周波数特性、圧電特性を評価する。加えてPZT薄膜カンチレバーを用いて構築されるダイナミックモードAFMの基本構成、ならびにSNOM、KFMとして動作させるための装置構成、分解能について考察する。

第4章では、機能性材料のナノスケール構造物性評価への応用について述べる。ポリビニルアルコール(polyvinylalcohol: PVA)ならびにサイズの違う、あるいは組成の違う2種類のナノサイズ微粒子(ナノ粒子)を用いた試料を作製し観察する。また配向制御性の良さ、高い電子活性から注目される π 電子共役系材料、オリゴリオフェン5量体(dimethyl quinque thiophen: M5T)単分子膜のナノスケール光学・電気特性評価を行う。さらに強誘電体薄膜の評価に重要となるドメイン構造をナノスケール観察する。観察試料としては強誘電体結晶および無機強誘電体薄膜、有機強誘電体薄膜を用いて、光学顕微鏡では不可能であったナノスケールでの光学特性、ならびに薄膜においては同一箇所でのナノスケール電気特性の評価を行う。

第5章では、PZT薄膜カンチレバーによる微細加工および高速観察への展開について述べる。これまで、変位センサとして用いていたPZT薄膜カンチレバーに堆積されているPZT薄膜を、アクチュエータとして利用する。その応用としてナノスケールでの微細加工、ならびにAFMにおける探針 - 試料間距離を行うフィードバック制御機構に利用することで、AFMの高速走査を実現する。

第6章では、本研究をまとめ、今後の課題について述べる。

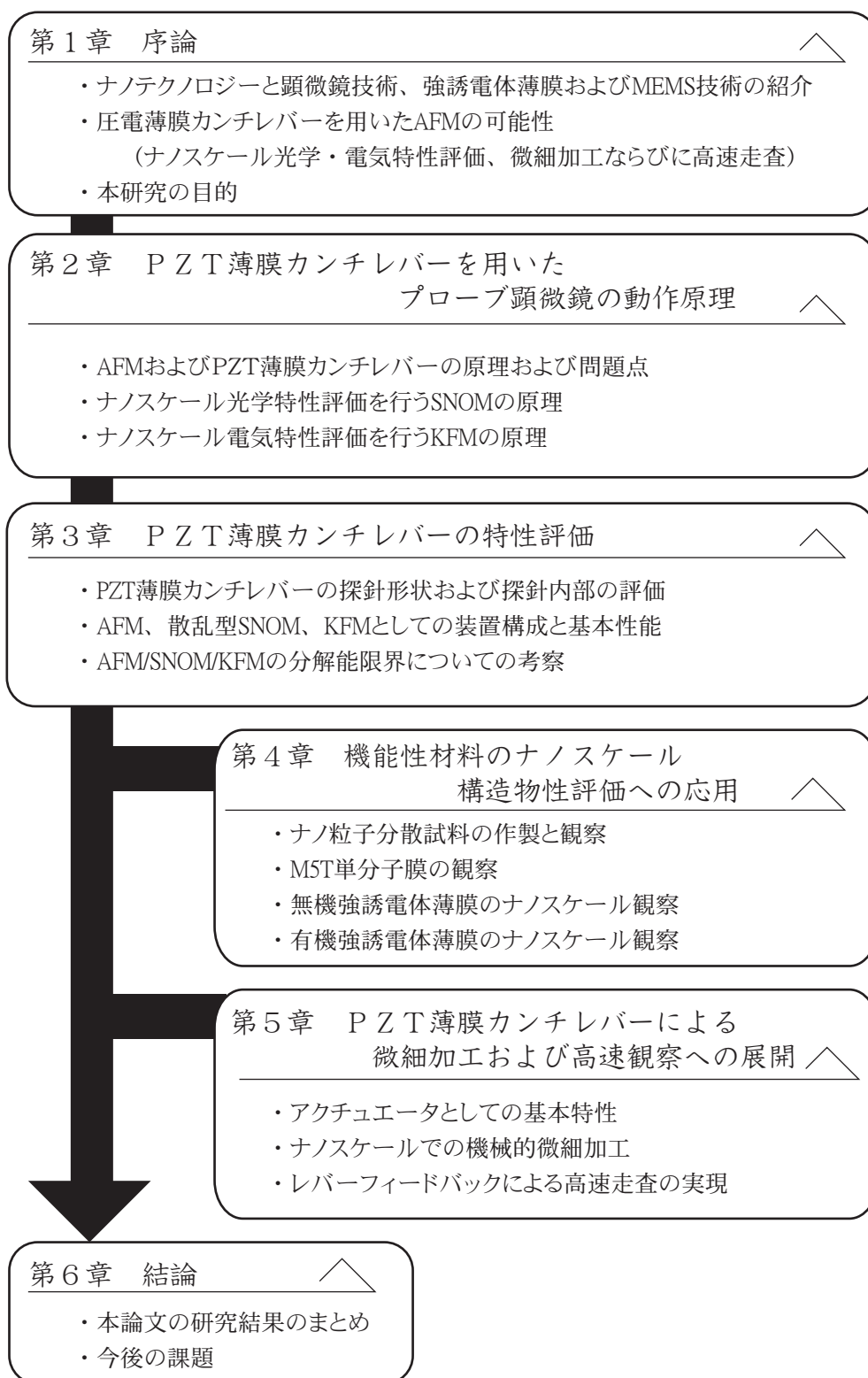


図 1.2: 本論文の構成

第2章 PZT 薄膜カンチレバーを用いた プローブ顕微鏡の動作原理

ナノスケールで加工された材料やデバイスの構造評価においては、その高さが水平方向の大きさと同程度になるため、3次元での形状把握が必要である。AFMは材料物性を問わずに高分解能な3次元像が得られるため、これまでの光学顕微鏡や電子顕微鏡にはない新しい視点を与える。さらにAFMを応用したナノスケールでの光・電気特性など、ナノテクノロジーにおいて重要となる評価手法の確立が期待されている。

本章では、ナノスケールでの高分解能観察を可能とするAFMの測定原理、および本研究で用いる「PZT 薄膜カンチレバー」を紹介する。またAFMの測定モード、ならびにダイナミックモード動作時の検出方式（AM方式、FM方式）について述べる。さらにナノスケールでの光学特性評価を実現するSNOM、同様に電気特性評価を実現するKFMの原理を述べる。

2.1 AFMの測定原理

1981年に開発されたSTMが今日のSPMの発端である^[15]。またAFMは1986年に、Stanford大学のQuate博士のグループにより開発された^[17]。このグループには、STMの開発者の一人であるBinnig博士も加わっていた。彼らは、STMにおけるトンネル電流を探針 - 試料間に働く力（原子間力）に置き換えても、同様の測定ができることを見出した。実際に原子間力を検出するために、非常に弱いバネ定数を持つカンチレバーの背面にトンネル探針を配して、バネの変位をSTMで測定する系を構築してAFMを実現した。

その後、カンチレバーの変位検出には、先のトンネル電流検出法からレーザ光の干渉を利用して検出する方式（レーザ光干渉法）^[57]、カンチレバーの背面を鏡面にし「光てこ」によって検出する方式（光てこ方式）^{[58],[59]}が開発された。

またカンチレバーも、当初は金属リード線などが用いられていたが、バネ定数を小さくし共振周波数を高めるべく小型化された。そのためにSiO₂やSi₃N₄等を用いたカンチレバー^[60]が作製され、バネ定数が0.1N/m以下、共振周波数が20kHz程度のものが実用化された。

現在でも、カンチレバーの探針先端ならびに構造について研究・開発が続けられている。その例としては、カーボンナノチューブ (Carbon NanoTube ; CNT) による先鋭化^[61] あるいは様々な分子を探針先端に付与させることによる多機能化^[22] などである。さらにカンチレバーの構造においても、MEMS 技術の応用によって自己検出型^[46] やアレイ化^{[25],[62]} されたものが作製されている。

この他に探針より検出される物理量としては、摩擦^{[18],[63]} や電位・電荷^{[19],[56],[64],[65]}、磁気^{[20],[66]}、光^{[67]–[75]}、熱^[76]、イオン伝導度^[77]、化学ポテンシャル^[78]、誘電率^[79] など多様である。またごく最近ではカンチレバーの散逸エネルギー^[80] といった新たな情報が画像化されるようになってきている^[81]。さらに大気中といった一般的な測定環境から液中での測定^[82]、さらには超高真空 (Ultra High Vacuum ; UHV) 中^{[83],[84]} や低温あるいは高温下への応用^{[85],[86]} なども積極的に試みられている。

AFM の測定原理を述べる前に、まずは歴史的な背景から STM の原理 (図 2.1 参照) について述べる。STM において導電性探針と試料の間にバイアス電圧を印加し、探針 - 試料間距離を 1nm 程度まで近づけるとトンネル電流が流れる。このトンネル電流は探針 - 試料間距離に対して非常に敏感であり、指数関数的に変化する。

この探針 - 試料間での特性を活かして、表面形状像を得るためには、トンネル電流を一定に保ちながら、チューブスキャナ (tube scanner)⁽ⁱ⁾ を用いて探針を試料表面に沿って走査する。このときのチューブスキャナに加えたフィードバック制御のための電圧を記録して画像化すれば、高分解能な試料表面の形状像が取得できる^[22]。

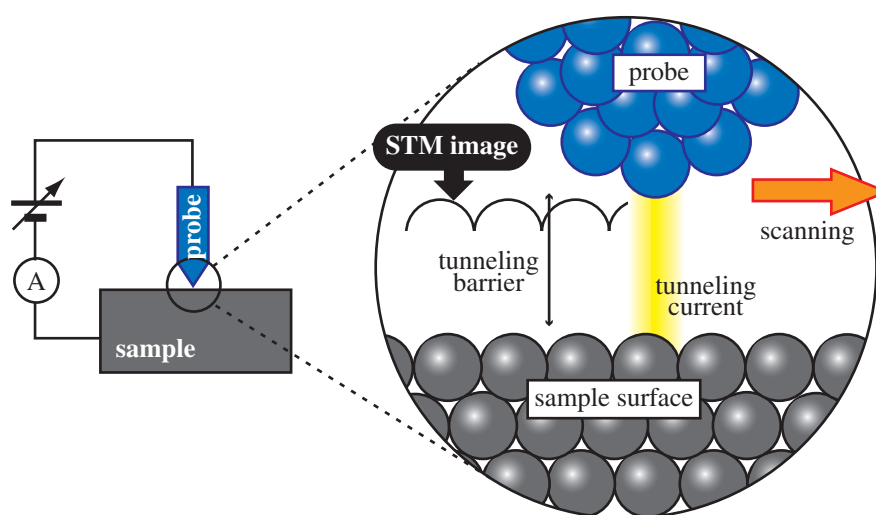


図 2.1: STM の原理

(i) 円筒形の圧電セラミック素子 (図 2.1 には描いていない)

続いて AFM の装置原理を図 2.2 に示す。AFM の動作原理は、端的に言えば STM におけるトンネル電流を原子間力に置き換えたものである。表面走査時に、その原子間力をカンチレバーを使って検出し画像化する。

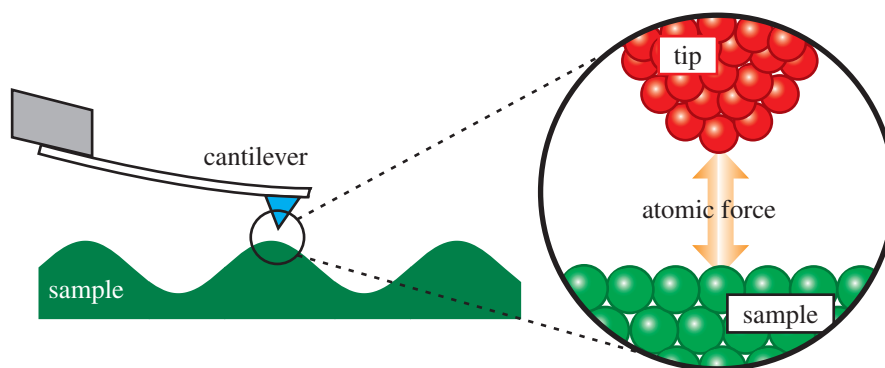


図 2.2: AFM の原理

AFM 装置の模式図を図 2.3 に示す。カンチレバー先端と試料間に働く力（または力の傾き）が一定になるようにチューブスキャナの z 軸を制御し、同時に x - y 方向へ走査することにより、ナノスケールの 3 次元情報を得ることができる。

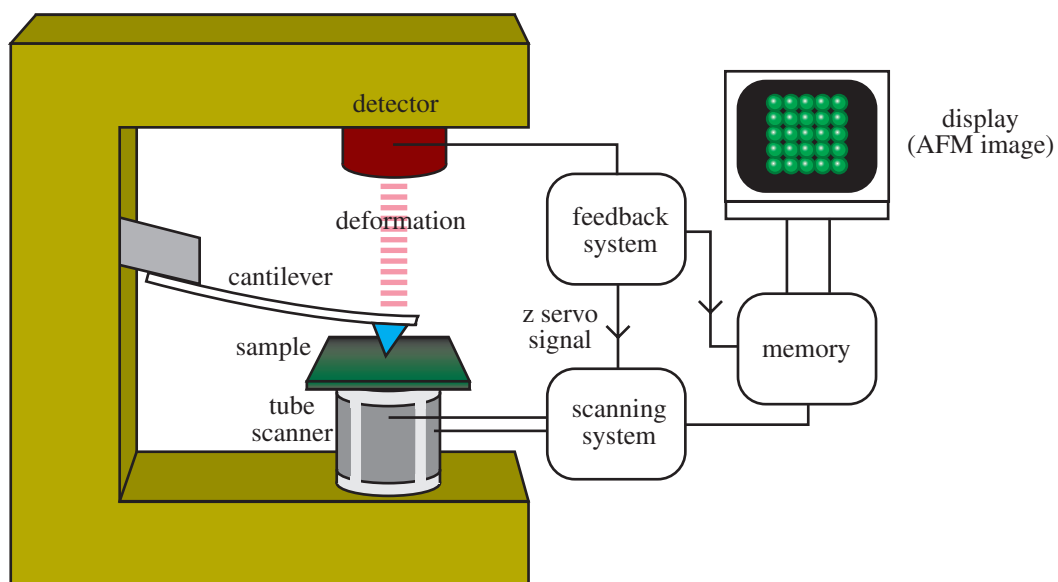


図 2.3: AFM 装置模式図

AFMの原理として重要となる、カンチレバーの変位を検出する方法としては、トンネル電流検出法、光を用いた検出法（レーザ光干渉方式および光てこ方式）、自己検出法（ピエゾ抵抗（piezoresistive）検出および圧電検出など）がある。以下に各変位検出方式について述べ、AFMの特長をまとめる。

トンネル電流検出法

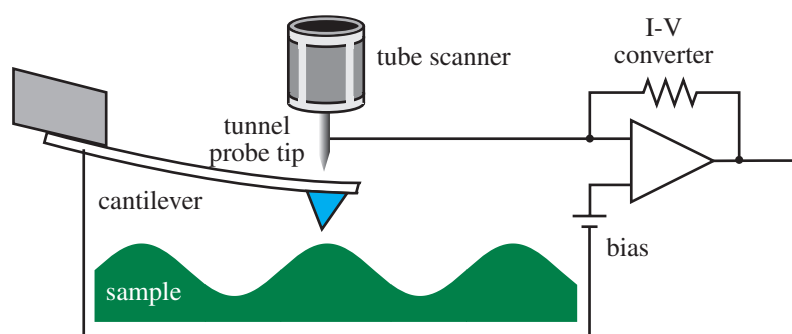


図 2.4: トンネル電流検出方式

トンネル電流検出方式は、カンチレバーの微小変位を STM により検出するものである。Quate 博士らによる最初の AFM ^[17] は、この方式が採用されていた。図 2.4 に示すように、カンチレバーの背面に導電性を付与し、STM 探針を近づけてカンチレバー背面との間に流れるトンネル電流を計測することで、カンチレバーと STM 探針間の距離を一定にするフィードバック制御を行い、その際の信号を記録し画像化する方式である。しかしこの方式は、現在ではほとんど採用されていない。

その理由は、第 1 に装置構成が複雑になることである。これは試料 - カンチレバー、カンチレバー - STM 探針の 2 段階でサブナノメートルのオーダでのアライメント（alignment）が必要となり、AFM、STM の 2 種類のフィードバック系を同時に動作させるため複雑となる。また第 2 に STM 探針自身が探針先端やレバー背面に存在する種々の吸着層を通して、カンチレバーに力を及ぼしてしまう ^[87]。そのため力の検出感度に制限が生じるだけでなく、AFM 動作が不安定となってしまう。

光を用いた検出法

トンネル電流検出方式は装置構成が複雑になり、動作が不安定になることが問題であった。これらの問題を解決するべく光学系を使った検出方式が開発された。光を用いた検出方式においては、光の輻射圧は非常に小さい ^[57] ため安定した動作が実現された。現在では光学系を使った検出方式には「レーザ光干渉方式」と「光てこ方式」の 2 種類が主である。

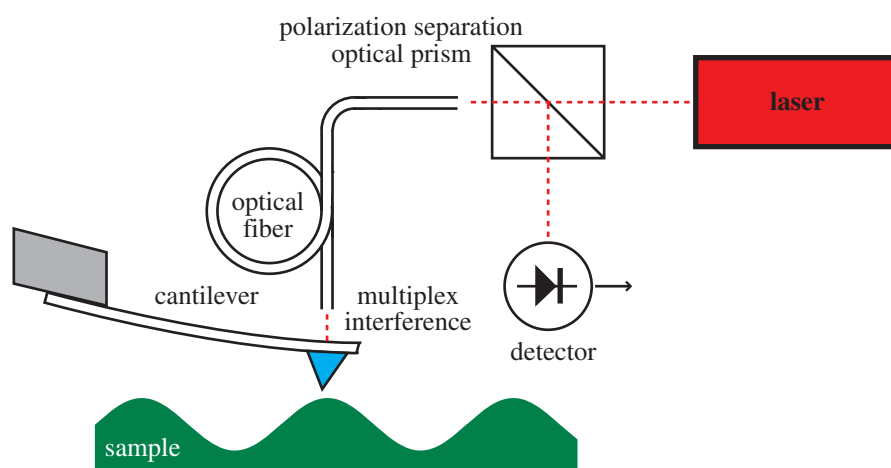


図 2.5: レーザ光干渉方式

「レーザ光干渉法」^[57]（図 2.5 参照）は、カンチレバーの変位によって変化した光路差を干渉計で計測する。この方式は、レーザ光の波長から絶対値を読み取ることができるのが特徴である。ただ、光軸合わせに厳密なアライメント機構が必要で、次に述べる「光てこ方式」に比べて複雑な構成になってしまう。

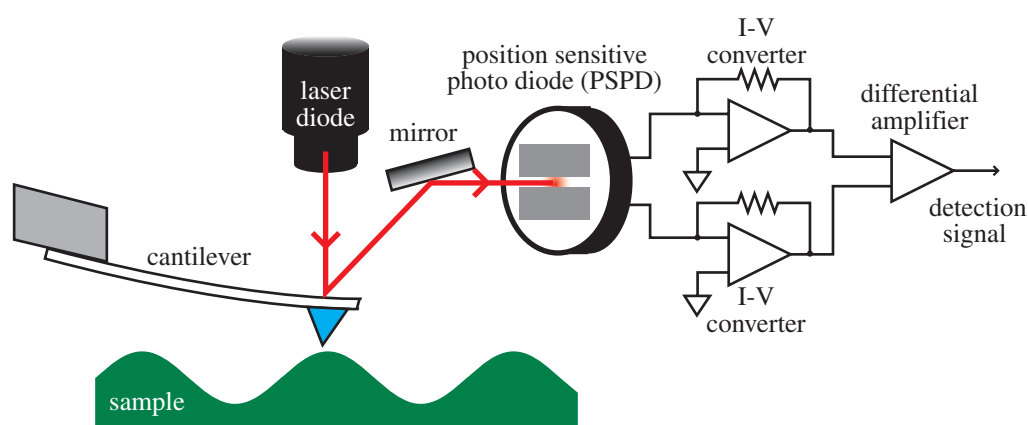


図 2.6: 光てこ方式

「光てこ方式」^{[58],[59]}（図 2.6 参照）は、カンチレバー背面にレーザ光を照射し、その反射光を 2 分割フォトダイオード（position sensitive photo diode ; PSPD）によって検出する。2つのダイオードの出力が等しくなるように反射光の位置を調整し、その差を検出、増幅することによって変位の検出を行っている。この方式は、今日の AFM では広く採用されており、最も一般的な検出方式である。

光を用いたカンチレバーの変位の検出法では、光学アライメントが必要となる。そのため光路は、可能な限り露出を避けて空気のゆらぎ等による外乱を極力廃する必要がある、結果として変位検出のための機構が複雑になる。また超高真空中や液中で観察を行う場合、その構成はさら複雑になる。加えてカンチレバーとアライメントのための微動機構が一体になっており、カンチレバー側を走査させることは困難であり、試料を走査させることになる。このため観察試料の大きさに制限が出てくる。

さらに近年では、多方面で利用される AFM ならではの問題がある。それは AFM によるナノスケール評価が必要であるにも関わらず、AFM による観察に適さない場合がある^[53]。具体的には、観察試料の光物性評価あるいは光学活性な試料の観察である。この事例は、光を用いてカンチレバーの微小変位検出を行っている従来の AFM では、この光こそが問題の原因であるため、残念ながら致命的とも言える。

自己検出法

光を用いた検出方式の問題を解決するべく光学アライメントを不要とし光物性評価、また光学活性な試料の観察を可能とするのが自己検出方式である。変位センサ付きのカンチレバーといったものは、早くから考案され研究・開発されている。自己検出法としては、これまでに「静電容量検出」^[88]、「ピエゾ抵抗検出」^[89]および「圧電検出」^[90]などによる方式が提案されており、ここでは「ピエゾ抵抗検出」と「圧電検出」について紹介する。

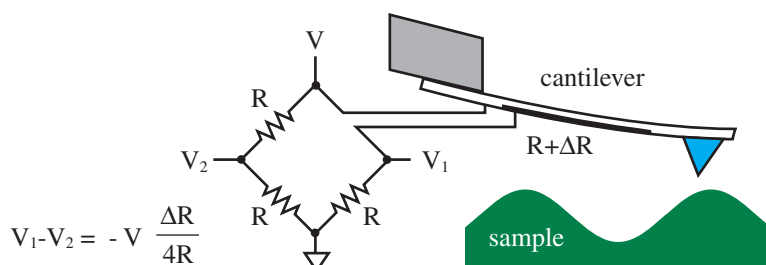


図 2.7: ピエゾ抵抗検出方式

「ピエゾ抵抗検出方式」(図 2.7 参照)は、ピエゾ抵抗センサを微細加工技術によりカンチレバーに組み込むことで実現され、原子分解能が達成されている^[91]。ピエゾ抵抗センサは加えられた歪みによって、Si などの半導体の抵抗が変化⁽ⁱⁱ⁾するのを利用しており、半導体圧力センサや歪ゲージ (strain gauge) などに実用化されている技術である。AFM においてはカンチレバーの変位によって、カンチレバーに形成された拡散抵抗がピエゾ抵抗効果で変化するのをブリッジ (bridge) 回路で検出する。

⁽ⁱⁱ⁾ 実際に利用されているものは、Si 製カンチレバーの表面に B⁺ イオンを注入して p 型半導体が形成されている。

「圧電検出方式」(図 2.8 参照)は、外部応力に応じて誘電分極が変化する圧電材料をカンチレバーに組み込むことで、微小な変位を検出する。実際に水晶振動子^[90]、圧電性高分子材料であるポリフッ化ビニリデン (polyvinylidene fluoride ; PVDF) 薄膜をカンチレバーに接着剤で貼り付けたカンチレバーが作製され^[92]、AFM における圧電検出の可能性が示された。また ZnO 圧電薄膜を組み込んだカンチレバーも作製された^[93]。しかしこれらの圧電薄膜は圧電定数が小さいために分解能も低かった。

一方、圧電薄膜のカンチレバーは、その逆圧電特性を利用して、マイクロアクチュエータにも応用されている。実際に ZnO 薄膜と電極を重ねた 3 次元で駆動可能なマイクロアクチュエータが作製され、STM 観察にも用いられた^[94]。さらに ZnO 圧電薄膜をフィードバックアクチュエータとして組み込んだカンチレバーを作製し、高速走査も行われている^{[25],[95]}。このように圧電薄膜は、AFM においてセンサとしてだけでなく、アクチュエータとしても応用されている。

Pb 系強誘電体である PZT は、現在実用化されている圧電材料の中で、最高クラスの圧電定数を持っている⁽ⁱⁱⁱ⁾。しかしながら、PZT の成膜には高い処理温度が必要、酸やアルカリに溶解しやすいため化学的に不安定である、などの制約から Si 微細加工プロセスと組み合わせることは難しかった。

そこで渡辺・藤井らは、高周波スパッタリング法および 2 段階プロセス法によって、比較的低温で PZT 薄膜を堆積する技術を確立した^[51]。これにより Si 微細加工プロセスとを合わせることで、変位センサ付き AFM カンチレバーである「PZT 薄膜カンチレバー」の開発に成功した^{[46]–[52]}。

また PZT 薄膜カンチレバーは、その圧電定数の大きさから ZnO 圧電薄膜カンチレバーよりも高分解能でアクチュエータとしても高性能であると考えられる。本研究では、この PZT 薄膜カンチレバーを用いて AFM を構築する。

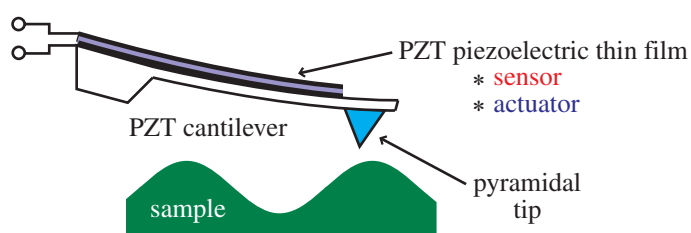


図 2.8: PZT 薄膜による圧電検出法

⁽ⁱⁱⁱ⁾ $d_{31} = -170 \text{ pC/m}$ ^{[96],[97]} に達しており、この値は ZnO の 20 倍程度である ^[51]。

AFMの特長

これまで述べてきた AFM について、その特長をまとめる。

- 近接する 2 つの物質間には必ず原子間力が発生するため、導体/半導体/絶縁体の区別なく、ほとんどの試料を観察できる。
- 測定力が $10^{-6} \sim 10^{-9}$ N (大気中測定時) と極めて小さいため、ほとんど非破壊で測定される。

また STM と同様に、

- 大気中、液中、真空中など、様々な環境で測定できる。
- 原子分解能で 3 次元の形状情報が得られる。

などの特長もある。これらの特長を持つ AFM は、STM では不可能であった絶縁物の形状測定にとどまらず、ナノスケールでの物性評価にも用いられることから半導体材料、有機物、生体などへとその応用分野を広げている。

さらに圧電検出による動作が可能な PZT 薄膜カンチレバーを用いた AFM によって、

- 光学ノイズのない、光・電子物性評価が行える。
- 逆圧電特性を利用しアクチュエータに応用することで、高速走査が可能になる。

といった特長も付与される。

2.2 PZT 薄膜カンチレバーの作製

PbTiO_3 と PbZrO_3 の固溶体である PZT は、現在の圧電性材料の中で最も大きな圧電性を示す。また PZT の結晶構造は、図 2.9 に示すようなペロブスカイト (perovskite) 型であるが、室温では理想的な立方晶構造からわずかに歪んだ構造を成している。この構造の非対称性によって、様々な機能を表す原因となっている^[98]。

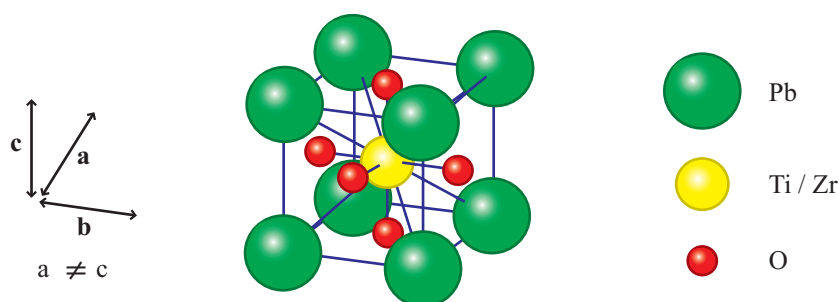


図 2.9: ペロブスカイト結晶構造

また PbTiO_3 と PbZrO_3 の 2 成分の混合比を変えることで圧電・誘電・弾性などの諸特性を制御できるため、用途に適した圧電材料が作製できる。さらに約 300°C 付近にキュリー点 (Curie point) がある以外は特に目立った変化は見られない。そのため周囲の環境変化に対しても安定である。このように PZT には多くの特徴がある^{[31],[99]}。

ここからは PZT 薄膜の成膜方法として、高周波スパッタリング法と 2 段階プロセス法について述べる。また Si 微細加工技術と PZT 成膜技術とを組み合わせることで作製される PZT 薄膜カンチレバーの工程を紹介する。

2.2.1 PZT 薄膜の成膜

PZT 薄膜の成膜には、ペロブスカイト構造を形成するために 600°C 以上のプロセス温度を必要とする。しかし PZT は高温で揮発しやすい Pb を含んでおり、真空蒸着、スパッタ、化学的気相成長 (Chemical Vapor Deposition ; CVD) のような低圧条件下で成膜した場合、基板から Pb 成分が再蒸発し Pb 空孔 (欠陥) ができる。

Pb 成分が化学量論組成より少ないと強誘電性を持たないパイロクロア (pyrochlore) 相 ($\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) と呼ばれる結晶相が生成される^[31]。低誘電相であるパイロクロア相が生成されると、電界がパイロクロア相に集中し、強誘電性の小さい薄膜となってしまう。さらに緻密でない薄膜は誘電破壊強度も小さいため、信頼性が劣る薄膜となる。

そこで作製したい組成比よりも Pb 成分を 10 ~ 20 % 過剰に供給して再蒸発分を補う手法が取られることが多い。しかし本研究で用いる PZT 薄膜カンチレバーは、Pb の再蒸発を低減するために比較的低温度 (400°C) 下で、「高周波スパッタリング法」

による PZT 成膜を行う。その後にペロブスカイト相を生成するために 600°C 以上のアニーリング (annealing) を行った (「2 段階プロセス法」)。これらの方法により、品質の良い PZT 薄膜が成膜できる。

以下、PZT 薄膜を成膜する基板、ターゲットおよび高周波スパッタリング法、2 段階プロセス法について述べる。

基板

成膜する基板は Si (100) ウエハ (wafer) 上に減圧 CVD 法により、窒化珪素膜 (silicon nitride ; SiN_x) (膜厚 100nm) を堆積させ、高周波マグネトロンスパッタ (magnetron sputtering) 装置により Ta を 5nm、Pt を 200nm 堆積させたものである。

Ta、Pt の成膜条件は、スパッタガスとして Ar (0.3Pa) 、RF パワー 1W/cm² (周波数 13.56MHz) である。Ta は Pt と SiO_2 または Si_3O_4 との密着性を良くするための吸着層 (adhesion layer) である。一般的には Ta よりも Ti が使用されるが、高温プロセスでの Ti、 TiO_2 の拡散が考慮され、融点が高く拡散しにくい Ta が用いられている。

ターゲット

ターゲットには、 PbO 、 ZrO_2 、 TiO_2 の混合焼結体が使われる。目的とする PZT 薄膜の組成比は $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ であり、粉末を $\text{PbO} : \text{ZrO}_2 : \text{TiO}_2 = 1 : 0.5 : 0.5$ の mol 比で混合して焼結させたものである。

一般的には Pb 成分の再蒸発を考慮して PbO を過剰に混合するが、高周波スパッタリング法と 2 段階プロセス法による PZT 成膜では Pb 成分の再蒸発を抑えることができるため PbO を過剰に混合する必要がない。

高周波スパッタリング法

PZT 薄膜の成膜は高周波マグネトロンスパッタ装置により行われる。スパッタガス組成は $\text{Ar}/\text{O}_2=90/10$ の圧力混合比で、基板温度 400°C と比較的低温で成膜される。基板温度 400°C では Pb 成分の再蒸発がほとんど起こらないことが確認されている。

PZT 成膜時のスパッタガス圧は 0.8Pa である。また RF パワーは 2.75W/cm² であり、十分な圧電特性を得るための膜厚目標値を 800nm としているため、所定の膜厚を得るための成膜時間は 5 時間を要する。

2 段階プロセス法

高周波スパッタリング法による成膜後、ペロブスカイト相を生成するために、大気中にて 1 時間、650°C にてアニーリングを行う。

2.2.2 作製工程

ピラミッド (pyramidal) 型探針を持つ PZT 薄膜カンチレバーの作製工程を示す。カンチレバーの作製においては、外注によって得られるウエハの作製工程 (以下、NTT-AT 外注基板と呼ぶ) と我々が行う Si エッチング (etching) を主体とした微細加工および PZT 薄膜のスパッタ成膜の工程に分けられる。以下に、それぞれの工程を分けて説明する。

NTT-AT 外注基板の工程

NTT-AT 外注基板の作製工程を以下に示し、工程毎の模式図を図 2.10 に示す。

1. 3 inch の Si (100) ウエハ (厚さ $200\mu\text{m}$) に減圧 CVD 法によって低応力 SiN_x 薄膜 (膜厚 400nm) を成膜する。
2. リソグラフィーにより、ピラミッド型探針を作製するための正方形レジストパターンおよび裏面レジストパターンを形成する。
3. 反応性イオンエッチング (反応ガス : CHF_3 、 O_2) で正方形の部分の SiN_x を取り除く。
4. Si の異方性エッチング (KOH (アルカリ) 溶液ではエッチング速度が (111) 面において非常に遅い) によりピラミッド型のエッチピット (etch pit) を作製する。
5. 950°C で水蒸気酸化する。この温度での熱酸化過程では、歪みの大きい部分 (エッチピット部分) の酸化膜成長速度が遅く、探針先端部の酸化膜が他より薄くなる。これにより先鋭化された探針形状となる。
6. 減圧 CVD 法によって低応力 SiN_x 薄膜 (厚さ 400nm) を作製する。
7. 反応性イオンエッチング (反応ガス : CHF_3 、 O_2) によって裏面のレジストパターン部分の SiN_x 薄膜を取り除く。
8. リソグラフィーによりカンチレバーのレジストパターンを作製する。
9. 反応性イオンエッチング (反応ガス : CHF_3 、 O_2) でレバーパターン部分の SiN_x 膜を取り除く。

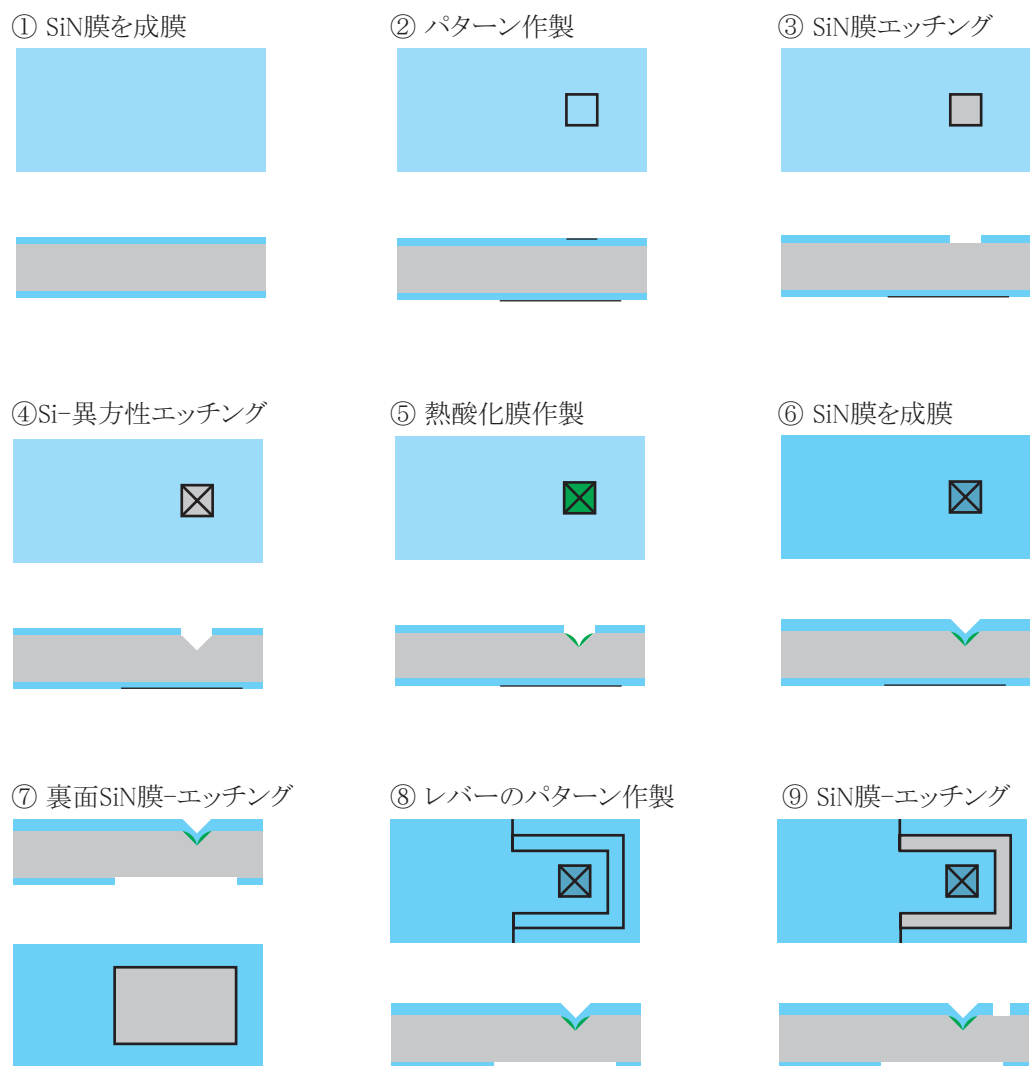


図 2.10: NTT-AT 外注基板の工程図

我々が行う工程

我々が行う Si エッチング (図 2.11 参照) を主体とした微細加工および PZT 薄膜のスパッタ成膜の工程を以下に示し、工程毎の模式図を図 2.12 に示す。

1. 表面に保護のため UV 剥離型粘着テープを貼り、裏面のみを KOH 水溶液 (40wt%、90°C) 中で、厚さ方向に異方性エッチング (エッチング量 : 170 μm) を行う。
2. UV 照射により UV 剥離型粘着テープを剥がし、KOH 水溶液により両面の露出した Si 部分の異方性エッチングを行う。この際にエッチング時間を調節することにより、カンチレバーの厚さを制御することができる。
3. BOE (Buffered Oxide Etchant : NH_4F (40%) : HF (50%) = 10 : 1) 溶液により SiO_2 膜をエッチングによって除去し、探針先端が先鋭化される。
4. 下部電極として Ta を 5nm、Pt を 200nm を基板温度 200°C で高周波スパッタリング法で堆積する。
5. PZT 粒子の回り込みを防ぐため tip 側にマスク (mask) を施し、2.2.1 節で述べた方法により PZT 薄膜を成膜する。
6. レーザを照射することで一部の PZT 薄膜を除去し、下部電極を露出させる。
7. 上部電極として Pt を 200nm 堆積する。
8. KFM 用の電極として、探針表面に Pt 薄膜をスパッタリング法により成膜する。
9. 電極がパターニング (patterning) してあるガラスホルダ (glass holder) (別途に用意) に接着させる。(最後、使用時に枠を折る。)



図 2.11: エッチング器具

以上のように、NTT-AT 外注基板の作製工程、および我々が行う工程を経て PZT 薄膜カンチレバーが完成する。完成した PZT 薄膜カンチレバーを図 2.13 に示す。

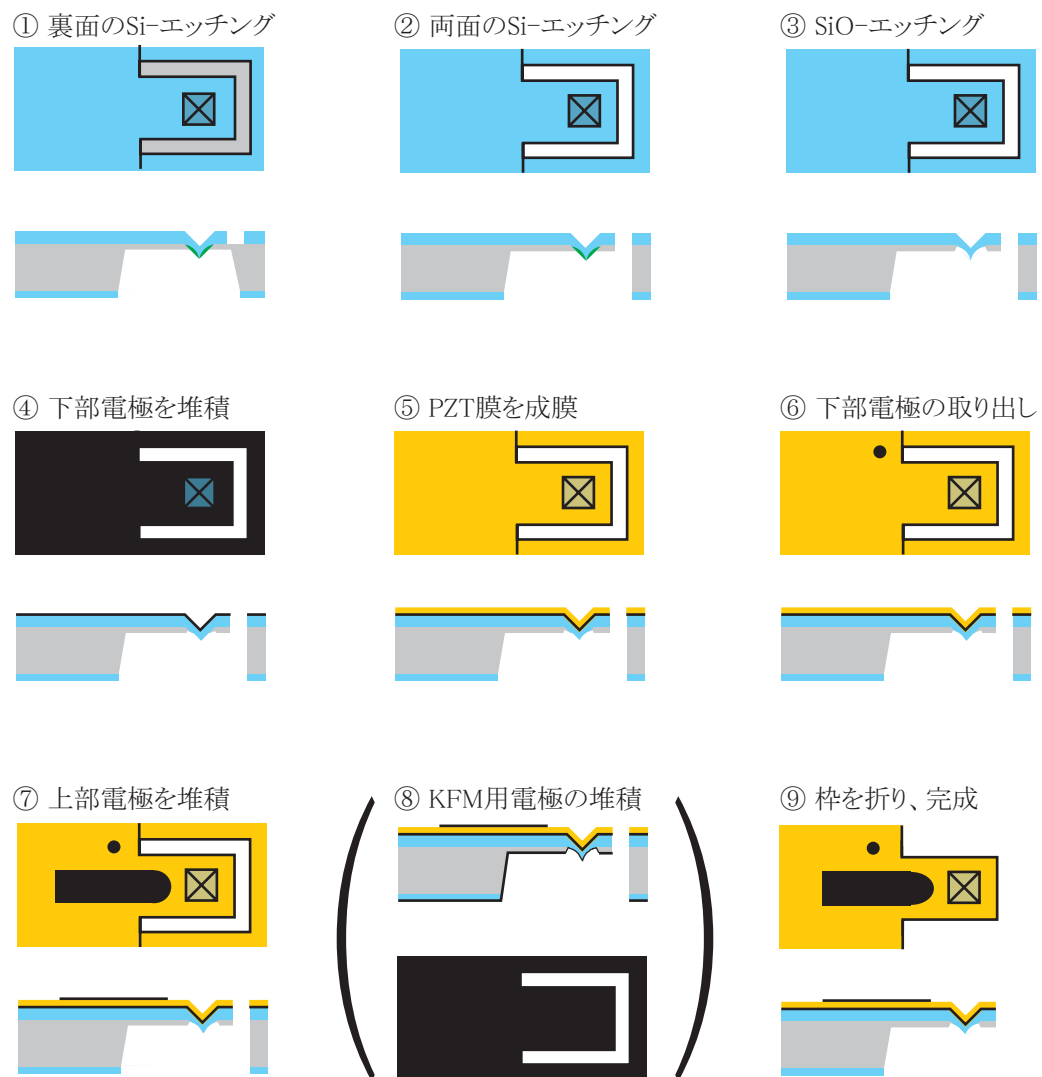
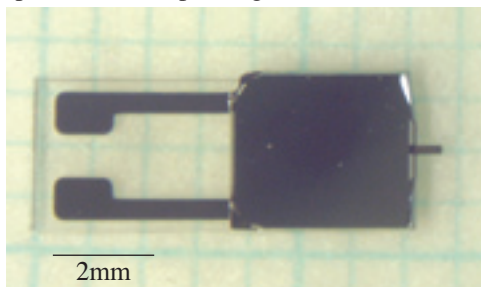
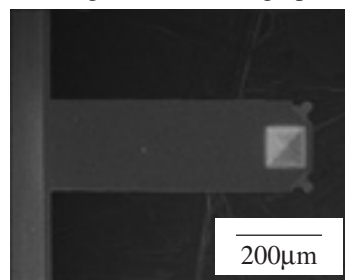


図 2.12: 我々が行う工程図

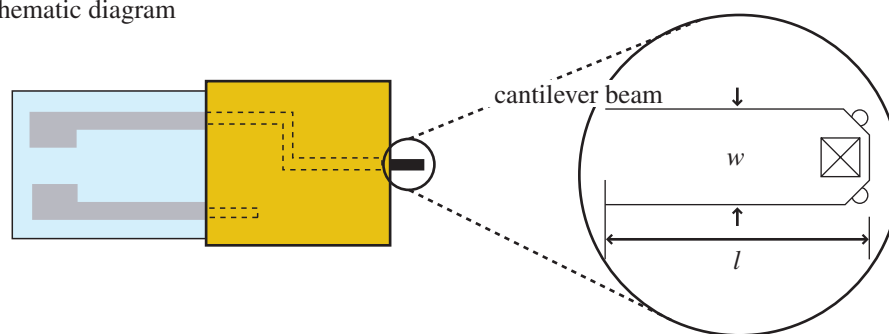
optical microscope image



scanning electron micrograph

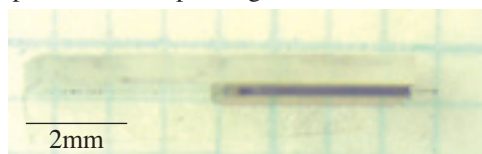


schematic diagram

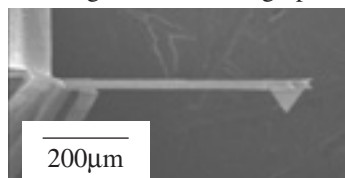


(a) top view

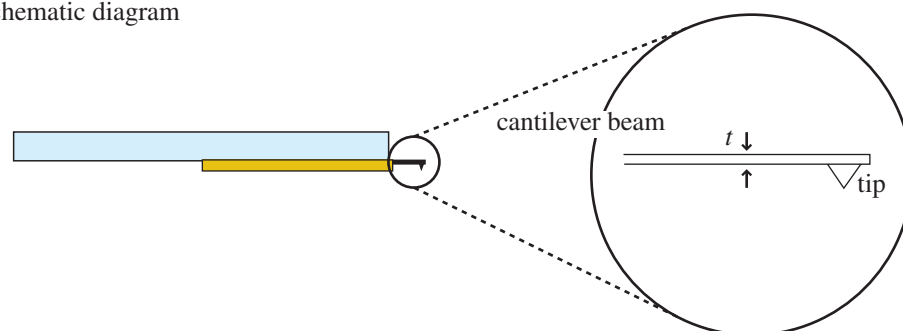
optical microscope image



scanning electron micrograph



schematic diagram



(b) side view

図 2.13: 完成した PZT 薄膜カンチレバー

2.2.3 PZT 薄膜カンチレバーの問題点

PZT 薄膜カンチレバーは Si を支持体として、Pt 下部電極/PZT 薄膜/Pt 上部電極からなる圧電変位検出部、カンチレバー先端にピラミッド型 SiN_x 探針を有する構造を成している。図 2.14 に PZT 薄膜カンチレバーの 2 次電子像による俯瞰図を示す。

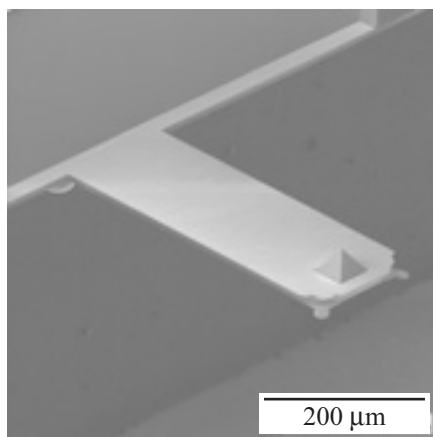


図 2.14: PZT 薄膜カンチレバーの 2 次電子像による俯瞰図

これまで述べてきたように、微小変位を検出するセンサ付きカンチレバーである PZT 薄膜カンチレバーの作製工程は確立され、さらには AFM 観察のほかアクチュエータにも応用され、その基本的な動作については確認がなされている^[51]。

一方、PZT 薄膜カンチレバーは、硬さ（バネ定数： k ）および共振周波数（ f_r ）の設計が可能である。PZT 薄膜カンチレバーの厚さ（ t ）に対して、バネ定数が

$$k = \frac{E_Y w t^3}{4l^3} \quad (2.1)$$

の関係があり、共振周波数 f_r に対しても

$$f_r = 0.162 \frac{t}{l^2} \sqrt{\frac{E_Y}{\rho}} \quad (2.2)$$

という関係^[100]がある。ここで w はレバーの横幅、 l はレバー長である（図 2.13 参照）、また E_Y はヤング率（Young's modulus）、 ρ は質量密度である。

ここで式（2.1）からも分かるように、そのためエッチング時間を調整し PZT 薄膜カンチレバーの厚さ（ t ）を制御することで、任意のバネ定数（ k ）および共振周波数（ f_r ）を持つ PZT 薄膜カンチレバーを作製できる。

しかしながら、変位センサとして堆積させた PZT 薄膜の圧縮歪み(図 2.15 参照)によって、PZT 薄膜カンチレバー全体が反ることが経験的に知られている^(iv)。この反りを防止するために、母材の Si をある程度(通常 $15\mu\text{m}$)の厚みを必要とし、PZT 薄膜カンチレバーのバネ定数は必要以上に大きくなってしまう。

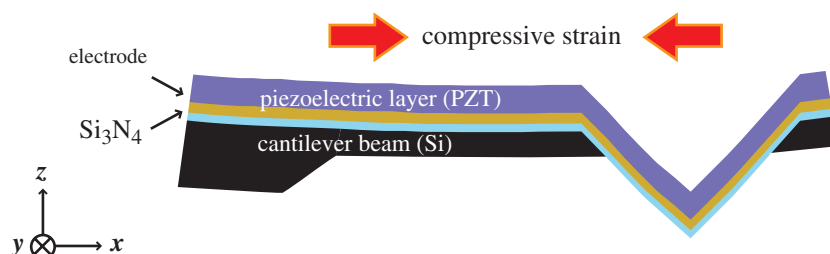


図 2.15: PZT 薄膜カンチレバーの圧縮歪み

また PZT 薄膜カンチレバーを用いた AFM による表面形状像、さらに SNOM 像や表面電位像を評価するために重要となる、探針先端や探針内部についての PZT 薄膜カンチレバーの構造に関する知見などは不足しているのが実情である。そのため本研究では、PZT 薄膜カンチレバーの構造評価を行う。詳細については第 3.1 節に譲る。

^(iv) 試料表面にアプローチする際に、その構造からカンチレバー探針よりも柄の部分に先に接触してしまう。

2.3 AFMの測定モード

カンチレバーの探針 - 試料間に働く力を Lennard-Jones 型のポテンシャルから考察する。またカンチレバーの駆動方式の static-mode および dynamic-mode について紹介し、さらに dynamic-mode で動作する AFM の 2 つの測定モードについて述べる。

2.3.1 探針 - 試料間に働く力

無極性の中性原子間の相互作用は、Lennard-Jones 型のポテンシャルで近似することができる^{[101],[102]}。ポテンシャルエネルギー U_0 と原子間距離 r_0 の関係は

$$U_0(r_0) = 4\varepsilon_{LJ} \left\{ \left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^6 \right\} \quad (2.3)$$

と表すことができる。ここで ε_{LJ} は凝集エネルギー、 σ は平衡原子間距離である。また、これらの原子間に働く力 (図 2.16 (a) 参照) は

$$F_0(r_0) = -\frac{dU_0}{dr_0} = 24\frac{\varepsilon_{LJ}}{\sigma} \left\{ 2\left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^{13} - \left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^7 \right\} \quad (2.4)$$

と表される。ここで正 (+) 符号は「斥力」、負符号 (-) は「引力」であることに注意すると、式 (2.4) では右辺第 1 項は斥力、第 2 項は引力を表していることになる。

次に単原子と試料表面 (半無限に原子が並ぶ平面) に働く力を考える。単原子と試料表面のポテンシャルエネルギー U_s と単原子 - 試料表面の距離 d_0 の関係は

$$\begin{aligned} U_s(d_0) &= 4\varepsilon_{LJ}n_0 \int_0^\infty 2\pi x dx \int_{d_0}^\infty \left\{ \left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^6 \right\} dz \\ &= 4\pi\varepsilon_{LJ}n_0\sigma^3 \left\{ \frac{1}{45} \left(\frac{\sigma}{d_0} \right)^9 - \frac{1}{6} \left(\frac{\sigma}{d_0} \right)^3 \right\} \end{aligned} \quad (2.5)$$

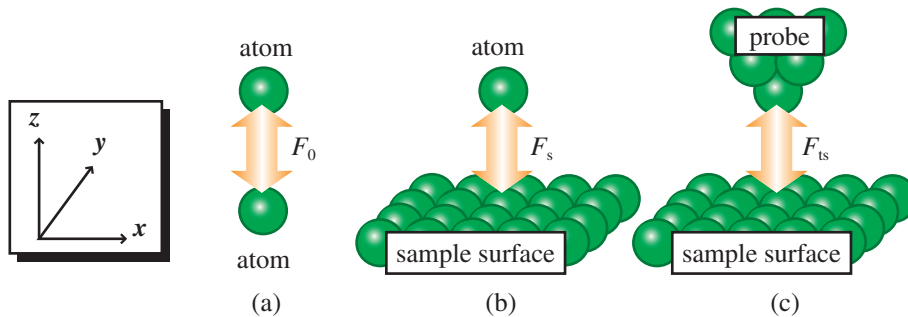


図 2.16: 相互作用の模式図 (a) 原子 - 原子 (b) 原子 - 表面 (c) 探針 - 表面

となる。ここで n_0 は原子数密度である。また単原子と試料間に働く力(図 2.16 (b) 参照) は

$$\begin{aligned} F_s(d_0) &= -\frac{dU_s(d_0)}{dd_0} \\ &= 4\pi\varepsilon_{LJ}n_0\sigma^2 \left\{ \frac{1}{5} \left(\frac{\sigma}{d_0} \right)^{10} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{d_0} \right)^4 \right\} \end{aligned} \quad (2.6)$$

と表すことができる。

最後に、図 2.16 (c) に示したような探針 (原子が凸形状に並ぶ) と試料との間に働く力を考える。探針と試料表面の相互作用によって生じるポテンシャルエネルギー U_{ts} と探針 - 試料表面の距離 d の関係は

$$\begin{aligned} U_{ts}(d) &= 4\pi\varepsilon_{LJ}n_0^2\sigma^3 \int_0^\infty 2\pi x dx \int_{-\infty}^{-d} \left\{ \frac{1}{45} \left(\frac{\sigma}{d_0} \right)^9 - \frac{1}{6} \left(\frac{\sigma}{d_0} \right)^3 \right\} dz \\ &= \frac{2}{3}\pi^2 R_0 \varepsilon_{LJ} n_0^2 \sigma^5 \left\{ \frac{1}{210} \left(\frac{\sigma}{d} \right)^7 - \frac{1}{6} \left(\frac{\sigma}{d} \right) \right\} \end{aligned} \quad (2.7)$$

となる。ここで R_0 は探針先端の曲率半径であり、探針先端を放物面 $z = -(1/2R_0)x^2 - d$ で近似した。探針 - 試料間に働く力(図 2.16 (c) 参照) は

$$\begin{aligned} F_{ts}(d) &= -\frac{dU_{ts}(d)}{dd} \\ &= \frac{2}{3}\pi^2 R_0 \varepsilon_{LJ} n_0^2 \sigma^4 \left\{ \frac{1}{30} \left(\frac{\sigma}{d} \right)^8 - \frac{1}{6} \left(\frac{\sigma}{d} \right)^2 \right\} \end{aligned} \quad (2.8)$$

と表すことができる^{[83],[103]}。

ここで式(2.8)に、カンチレバーの探針と試料が Si で形成されていると仮定し Si における値 $\varepsilon_{LJ}=0.01$ eV、 $\sigma=0.25$ nm、 $n_0=5.0 \times 10^{28}$ m⁻³ を代入する^[101]。また探針先端の曲率半径を $R_0=50$ nm と比較的大きな値で計算を行い、縦軸に探針 - 試料間に働く力 F 、横軸に探針 - 試料間距離 d でプロット (plot) したものを図 2.17 として示す。

図 2.17 に表されるように、探針 - 試料間は遠距離 ($d > 0.2$ nm) においては引力が働く。この引力は、分散力によるものである。分散力とは、瞬間双極子 (無極性原子でも瞬間的には電荷の偏りがある) によって他方の原子にも双極子を生成し、これらの双極子の間に働く力である。

また同様に、近距離 ($d < 0.2$ nm) においては斥力が働く。この斥力は、交換相互作用によるものである。交換相互作用とは 2 つの原子の電子雲が重なり合うと、原子核の正電荷を電子雲が静電的に遮蔽できず、双方の原子核の正電荷同士にクーロン (Coulomb) 力が生じる。また Pauli の禁則から同一のエネルギーレベル (energy level) の電子は同一空間を占めることはできない。そのため 2 つの原子が近づくと電子雲が歪み、結果として探針 - 試料間に斥力が働くことになる。

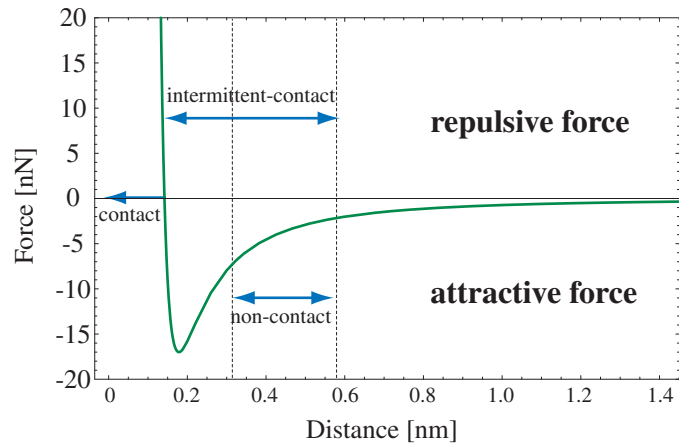


図 2.17: Lennard-Jones 型で近似される探針 - 試料間に働く力

2.3.2 カンチレバーの駆動方式

カンチレバーの駆動方式は、static-mode と dynamic-mode の 2 つに分類できる。static-mode では、カンチレバーと試料が常に接触している状態で測定を行う。dynamic-mode では、カンチレバーを機械的に励振させ、試料からある程度離れた状態で測定を行う。また dynamic-mode は、周期的に試料表面に接触を繰り返す間欠接触 (intermittent-contact : IC) 状態と非接触 (non-contact : NC) 状態で行われる 2 つのモードに分類できる。以下に、それぞれのモードについて述べる。

Static-mode (スタティックモード)

カンチレバーの探針を試料に常に接触させた状態で走査するので、コンタクトモード (contact mode) と呼ばれることも多い。図 2.17 で示したように、試料から受ける斥力によりカンチレバーは z 方向に変位 s を生じる。この変位 s および探針 - 試料間距離 d を一定にするようにフィードバック制御を行うことで表面形状像を得る。

また試料の表面形状を直接得るために分解能は高く、探針が受けている力が探針先端の原子と接触している試料表面の原子 1 個による力であるならば、AFM の分解能は原子スケールまで達する。

さらに特徴としては、試料表面に付着した水による吸着を受けない、探針の横方向の撓みを検出する摩擦力測定、電圧印加しながら走査する電流測定、なども可能となる。しかし常に探針が試料に接触しているために、有機材料などの柔らかい試料では、探針による試料表面の損傷、反対に探針に観察試料が付着する、などの問題点がある。

Dynamic-mode (ダイナミックモード)

カンチレバーが試料から数 nm 程度離れたところで機械的に振動しており、図 2.17 の接触領域以外で動作しているモードである。またダイナミックモード動作型 AFM は、DFM (Dynamic Force Microscopy) と呼ばれることも多い。

ここで探針が試料に近づく過程を考える。物理的には、探針に働く力勾配 ($-dF_{ts}/dz$) がカンチレバーのバネ定数 k を超えた時点で試料に接触することになるが、カンチレバーを振動させることにより、 $-(dF_{ts}/dz) > k$ である位置でも試料に吸着することを防ぎながら走査することができる。これにより、探針 - 試料間距離が小さい領域でも正確に力を検出できるのである (詳細は第 2.4 節)。

ダイナミックモードは間欠接触、あるいは非接触状態での AFM 観察が実現できる。以下、カンチレバーの探針と試料が間欠接触状態を維持することで観察するタッピングモード (tapping mode)^(v) と非接触状態で観察する NC モードについて述べる。

- Tapping mode

タッピングモードは、接触と非接触を周期的に繰り返す間欠接触状態での AFM 観察モードである^[104]。また NC モードに比べて検出する力が大きいので、表面吸着層の影響を受けにくく、安定して表面形状を追従できることから、広範囲で高速の走査が可能となる。さらに試料表面への接触時間が非常に短時間であるため、NC モードには劣るもののコンタクトモードに比べ、横方向の摩擦力を取り除くことができるので試料への損傷を低減される。加えて探針と試料が周期的に接触していることから、試料表面の粘弾性測定、試料への電圧印加などが行えることから、様々な分野への応用が期待されている。しかしながら、表面の水分層による吸着などの力を受けながら動作するため、必ずしも得られた像が表面形状を反映していない場合がある。

- Non-contact mode

NC モード AFM (NC-AFM) は、図 2.17 で示した引力領域で動作させる測定モードである^[105]。NC モードは探針と試料が接触することがないために、試料に対して全くダメージを与えることなく観察できる。そのため柔らかく弾性のある試料の観察に有利である。また非常に高感度で力を検出できることから、現在までに原子・分子スケールでの高分解能観察が実現されている^{[83],[84],[106]–[113]}。しかしながら、非接触状態を維持するために試料への探針の衝突を回避する必要がある、数 μm 以上の大きな走査範囲を高速に走査することは困難である。

^(v) 「TappingModeTM」は Veeco Instruments 社の商標であるが一般的な名称として定着している。本研究でもこれに従う。

2.4 ダイナミックモード AFMでの検出方式

ダイナミックモードで動作する AFM はカンチレバーを機械的に励振し、カンチレバーの受ける力 F_{ts} の z 方向の力勾配 $-(dF_{ts}/dz)$ によってカンチレバーの共振周波数 f_r が変化するのを利用して探針 - 試料間距離 d の制御を行っている。以下では、その詳細について述べる (図 2.18 参照)

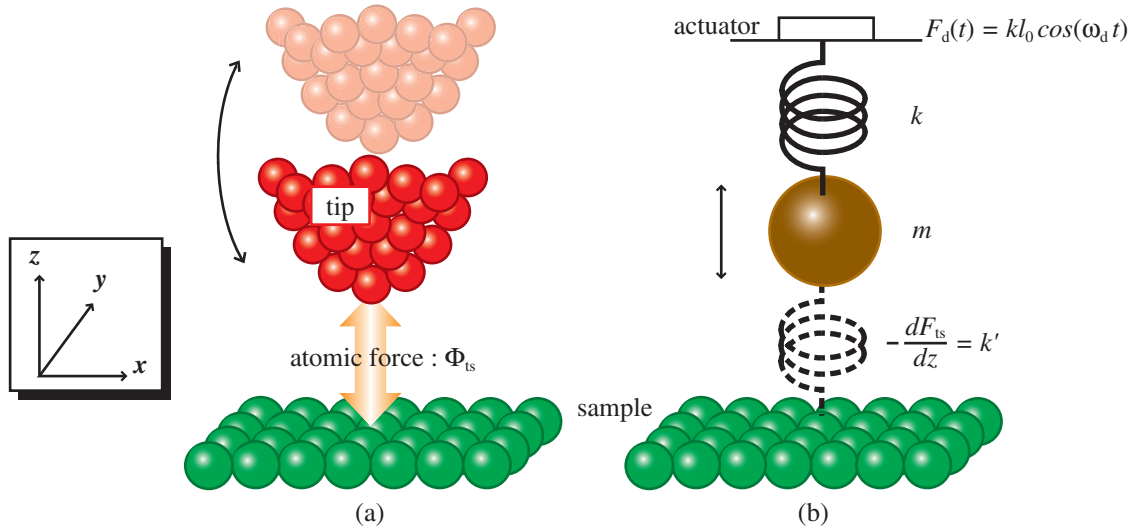


図 2.18: 探針 - 試料間の相互作用 (a) 模式図 (b) 調和振動子系によるモデル図

圧電素子 ($F_d(t) = kl_0 \cos(\omega_d t)$) によって励振されるカンチレバーの挙動は、式 (2.9) のような 2 次の運動方程式によって表すことができる ^[114]。

$$m \frac{d^2 s(t)}{dt^2} + m \frac{\omega_r}{Q} \frac{ds(t)}{dt} + ks(t) = kl_0 \cos \omega_d t + F_{ts} \quad (2.9)$$

ここで圧電素子の振動周波数 f_d の角周波数 ω_d 、圧電素子の振動振幅 l_0 、カンチレバーの実効的な質量 m 、カンチレバーのバネ定数 k である。また 2 次遅れ系での共振点の周波数 f_r の角周波数 ω_r 、 Q は共振特性の Q 因子 (Q -factor) である。式 (2.9) に含まれているカンチレバーの変位 $s(t)$ は

$$s(t) = A_d \cos(\omega_d t + \phi) \quad (2.10)$$

で表される。ただし振動振幅 A_d 、位相差 ϕ は

$$\begin{aligned} A_d &= \frac{Q\omega_r^2 l_0}{\sqrt{Q^2(\omega_r^2 - \omega_d^2)^2 + \omega_r^2 \omega_d^2}} \\ &= \frac{QF_d/m}{\sqrt{Q^2(\omega_r^2 - \omega_d^2)^2 + \omega_r^2 \omega_d^2}} \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$\phi = \tan^{-1} \left(\frac{-\omega_r \omega_d}{Q(\omega_r^2 - \omega_d^2)} \right) \quad (2.12)$$

である。式 (2.11) において $\omega_d \simeq \omega_r$ であると仮定し、Lorentz 関数で近似する^[115] と

$$A_d = \frac{Q l_0}{\sqrt{Q^2(1 - \omega_d^2/\omega_r^2)^2 + \omega_d^2/\omega_r^2}} \quad (2.13)$$

$$\simeq \frac{Q l_0}{\sqrt{4Q^2(1 - \omega_d/\omega_r)^2 + 1}} \quad (2.14)$$

となる。式 (2.14) より、周波数 f_d に対する振幅 A_d の変化、すなわちカンチレバーの共振特性は図 2.19 のようになる。

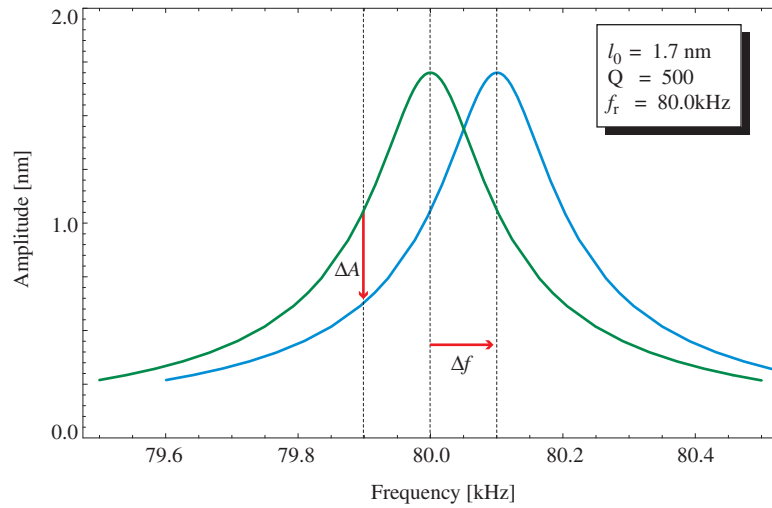


図 2.19: Lorentz 関数で近似したカンチレバーの共振特性

この 2 次遅れ系を図 2.18 (b) で示したアクチュエータにより振動している調和振動子系のモデル (model) から、カンチレバーの共振周波数 f_r は

$$f_r = \frac{\omega_r}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2.15)$$

となる。また調和振動子系に F_{ts} が加わった場合の共振周波数の変化は、バネ定数 $k' = (-dF_{ts}/dz)$ を持つ、もう一つのバネを接続したモデルによって考えることができる。そのため、この系の共振周波数 f'_r は

$$f'_r = \frac{\omega'_r}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k - dF_{ts}/dz}{m}} \quad (2.16)$$

と表すことができる。

ただし式(2.16)は、カンチレバーの振動振幅が一定と仮定している。これは必ずしも良い一致ではないが、周波数シフト (shift) が $-(dF_{ts}/dz)$ が負である (引力が働く) 場合はネガティブシフト (negative shift) し、 $-(dF_{ts}/dz)$ が正である (斥力が働く) 場合はポジティブシフト (positive shift) するといった定性的な傾向は議論できる。

ダイナミックモード動作における変位検出は、振幅変化量 (ΔA) を検出する「AM (Amplitude Modulation) 検出」^[104] と共振周波数シフト量 (Δf) を直接検出する「FM (Frequency Modulation) 検出」^[116] の2種類に分類される。以下でPZT薄膜カンチレバーを用いた多機能SPMのそれぞれの変位検出について、詳しく述べる。

2.4.1 AM 検出

ダイナミックモード動作するSPMでは、探針を試料表面に近づけると相互作用によって力を受け、式(2.16)で示したように共振周波数が変化する。AM検出 (slope検出) では、PZT薄膜カンチレバーの振動振幅 (ΔA) が変化する (図2.19参照) のを検出し、カンチレバーの振動振幅に対応する上記の直流信号によって、 z 方向の位置を一定に保つように探針 - 試料間距離 d を制御する^[104]。

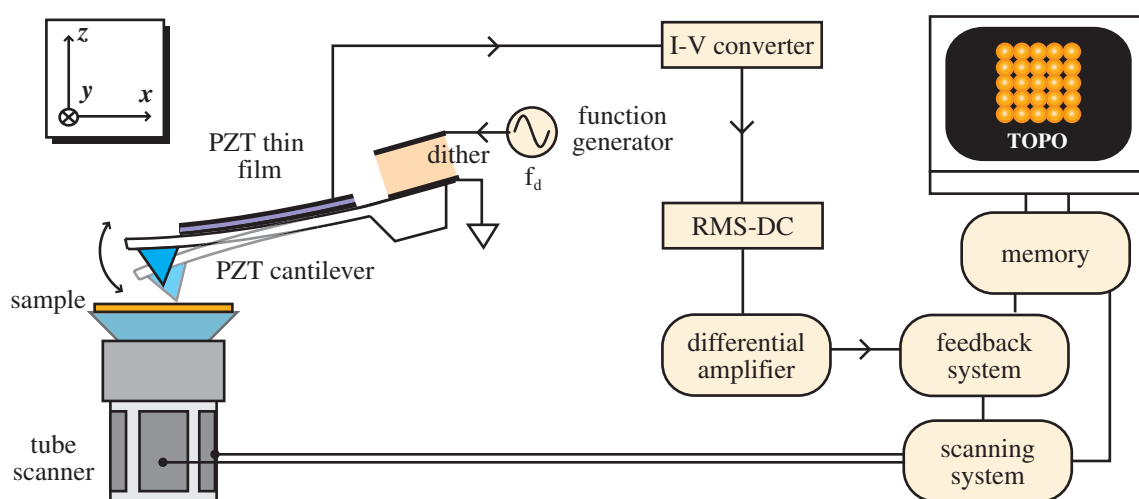


図 2.20: PZT 薄膜カンチレバーを用いた AM 検出による測定系模式図

PZT 薄膜カンチレバーを用いた AM 検出による測定系模式図を図 2.20 に示す。レバーホルダの外部振動子に励振電圧 (固定動作周波数 f_d) を加え、PZT 薄膜カンチレバーを強制振動させる。それに応じて PZT 薄膜カンチレバーには電荷が発生し、この圧電電流信号は I-V コンバータ (converter) (図 2.21 参照) により増幅される。

その後は RMS-DC (Root Mean Square to Direct Current) 回路 (図 2.22 参照) に入力され、全波整流および LPF (Low Pass Filter) によって、PZT 薄膜カンチレバーの振動振幅に比例した直流電圧信号に変換される。

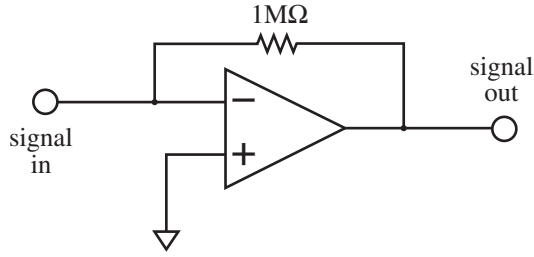


図 2.21: I-V コンバータの回路図

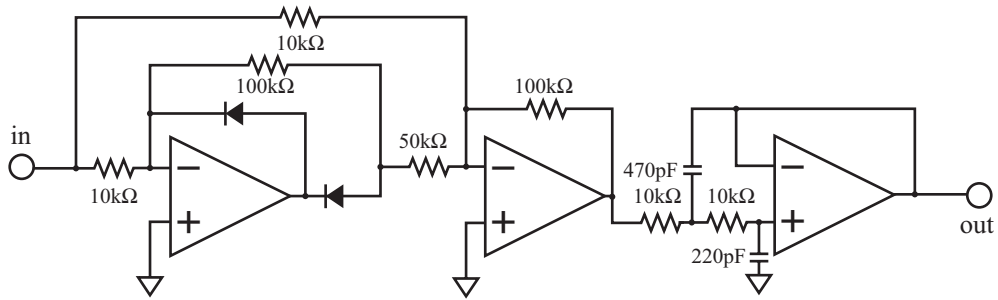


図 2.22: RMS-DC の回路図

ここでカンチレバーの励振させる固定動作周波数 f_d について考察する。式 (2.14) を 2 階微分すると共振特性における最大勾配を与える角周波数 ω_m を求めることができ、

$$\omega_m = \omega_r \left(1 \pm \frac{1}{\sqrt{8Q}} \right) \quad (2.17)$$

となる。この周波数 $f_m (= \omega_m/2\pi)$ で励振した場合で最大感度となる。ただし一般的に、最大感度での動作は不安定になりやすい。そのためアクチュエータの振動周波数 f_d は、共振周波数 f_r よりもやや低い周波数 (図 2.19 参照) に設定する。

また式 (2.14) より振幅変化 ΔA は、共振周波数シフト量 Δf_r に対して

$$\Delta A = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{4A_d Q}{3\sqrt{3}\omega_r} \Delta f_r \quad (2.18)$$

となり、 $k \gg |k'|$ より $\Delta f_r = (k'/2k)f_r$ であるから、対応する振幅変化 ΔA は

$$\Delta A = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{2A_d Q}{3\sqrt{3}k} k' \quad (2.19)$$

となり、検出される振幅変化は力勾配に比例することが分かる^(vi)。

^(vi) カンチレバーの振動には非線形なものも含まれるため、実際にはもう少し複雑である。

このように AM 検出は、その原理から簡単な測定回路で実現され広く利用されている。また検出感度を高めるには Q 値を大きくすれば良い。しかし Q 値が大きくなるとカンチレバーの振動振幅（あるいは位相）の変化を十分な感度で検出するために、検出系の帯域幅 B を狭くする必要があり（詳細は 3.3.5 節）走査速度を上げることができない。さらに過渡特性が悪化するため、カンチレバーの振動が定常状態に戻るまでの緩和時間が長くなり、ますます走査速度を上げるのが困難となる^[116]。

これは急激な構造変化に伴うカンチレバーの振動エネルギー変化を積極的に吸収してくれる系が存在しないため応答性が悪くなる。つまり試料が急峻な高さ変化を連続的に持つ試料を AFM 観察する際に、その変化を追従できず不安定となる。

2.4.2 FM 検出

ダイナミックモード動作する SPM では、探針を試料表面に近づけると相互作用によって力を受け、式(2.16)で示したように共振周波数が変化する。FM 検出では、PZT 薄膜カンチレバーの周波数シフト量 (Δf) が変化（図 2.19 参照）するのを直接検出し、 z 方向の位置を一定に保つように探針 - 試料間距離 d を制御する^[116]。

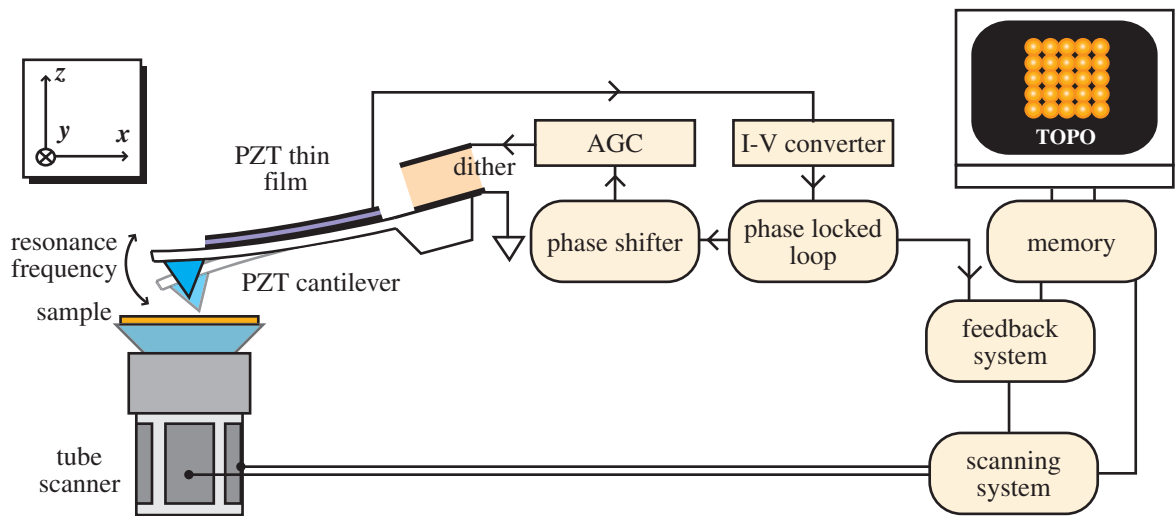


図 2.23: PZT 薄膜カンチレバーを用いた FM 検出による測定系模式図

PZT 薄膜カンチレバーを用いた FM 検出による測定系模式図を図 2.23 に示す^(vii)。カンチレバーホルダに取り付けられている外部振動子には励振電圧（共振周波数 f_r ）を加える。ここで PZT 薄膜カンチレバーは自励発振系の共振器として用いられている。振動に応じた PZT 薄膜カンチレバーの圧電出力（微小電流）信号は、I-V コンバータ（図 2.21 と同様）によって交流電圧信号として増幅される。

(vii) 図 2.23 中の AGC (Automatic Gain Controller) 回路については第 3.3.3 節で述べる

この交流信号から周波数シフト量を (Δf) 検出するため、PLL 回路 (Phase Locked Loop) に入力する。PLL 回路 (図 2.24 参照) では PZT 薄膜カンチレバーからの出力 (a) と電圧制御発振回路 (Voltage Controlled Oscillator ; VCO) の出力 (b) を位相比較器 (Phase Comparator) で比較し、その信号 (c) を LPF によって平滑化して信号 (d) を得る。この信号 (d) は再び VCO に入力され、その電圧に比例する周波数の信号を VCO は出力する。したがって、入力信号の周波数が変化すると、VCO は入力信号と、ある位相関係を維持するように発振周波数を変化させるため、この VCO の入力信号から、PLL 回路の入力信号の周波数シフト量 (Δf) を検出できる^[117]。

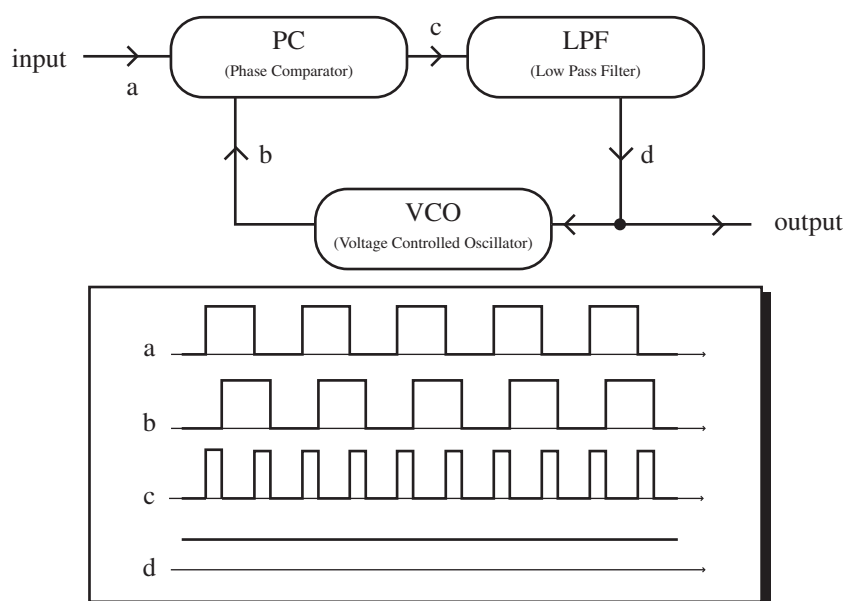


図 2.24: PLL 回路による周波数シフト検出

一般的な PLL 回路は動作周波数領域が広いために周波数感度が低く、また PLL を構成する VCO によって熱ドリフトが大きくなるという問題がある^[118]。そのため本研究では、動作範囲を狭くして感度を高め、温度による変化が少ない電圧制御水晶発振器 VCXO (Voltage Controlled Crystal Oscillator) を PLL 回路内を組み込んだ位相同期制御型の FM 検出装置 (KI-2000 : Kyoto Instruments 製)^[119] を利用し、これらの問題を改善している。

さらに KI-2000 では VCXO の動作範囲に合わせるために、PLL 回路の前に周波数変換回路を設けて、PZT 薄膜カンチレバーからの出力信号を VCXO の動作範囲 (本研究では $4.5\text{MHz} \pm 450\text{Hz}$) である中間周波数に変換している。また入力と同期した矩形波 (V_d) を発生させ、自励発振条件を満足させるために、移相器 (phase shifter) によって手動で位相を調整された励振信号が圧電振動子にフィードバック制御される形で PZT 薄膜カンチレバーを自励発振させる。

FM 検出は AM 検出とは異なり、走査速度が振幅の緩和時間に制限されないため、高速に高分解能観察ができる。しかし PZT 薄膜カンチレバー自身が自励発振系の共振器として用いられているため、大きな凹凸のある構造を走査する場合に、探針が試料表面に衝突して発振が不安定、あるいは停止してしまう問題がある。

また一般的に FM 検出法は、真空中の高分解能観察に用いることが多い。大気中測定では、大気の振動、光による微小変位検出方式で用いられるレーザ光による熱雑音、などで自励発振系が不安定になりやすいためである。しかし PZT 薄膜カンチレバーを用いた自己検出方式の AFM では、変位検出にレーザ光を必要としない(第 2.1 節参照)ため、熱雑音についての問題点は改善する、と期待できる。

さらに位相同期制御型の FM 検出装置 (KI-2000) を利用することで、入力信号の雑音が大きく同期を外れたときでも、元々の動作発振周波数にきわめて近い VCXO 自走周波数をもつ信号が出力されるため、カンチレバー共振近傍の周波数で励振され続けることになる。結果として、発振停止の抑圧あるいは速やかな発振の自動復帰が可能であり、実用動作上たいへん有用である。

加えて PZT 薄膜カンチレバーは、大気中においても Q 値は 450~700 程度(第 3.2.1 節参照)であることから、十分に安定な自励発振させることができる。さらに第 3.5 節で述べる KFM 測定での検出感度において有利なことから、特に断りがない限り本研究では FM 検出方式を用いて測定を行う。

2.5 ナノスケール光学特性および電気特性の評価

本研究装置を SNOM として用いてナノスケール光学特性、また同様に KFM として用いてナノスケール電気特性の評価を実現する。ここでは近接場光についての略説、一般的な SNOM および KFM の原理、さらには問題点を述べ、PZT 薄膜カンチレバーを用いた AFM を散乱型 SNOM および KFM として動作させる利点を述べる。

2.5.1 近接場光学顕微鏡 (SNOM) の原理

SNOM は物質の寸法にのみ依存する「近接場光」を検出することで、光の波長を超えた分解能で光学像が得る。以下では微小球による近接場光の発生、近接場光の検出および散乱光の除去について述べ、一般的な SNOM の問題点を述べる。

近接場光：光のナノテクノロジー

集積化技術によるコンピュータの飛躍的な発展、半導体レーザと光ファイバによる超高速・大容量通信、電子・磁気・光を利用したメモリが日々、実現されている。今後も更なる超高速・大容量情報通信の要求に応えていく必要がある。そのためには、さらなるデバイスの小型化・集積化、省エネルギー化、記録の高密度化が必須である。

しかし現在の微細加工技術の中核を担うフォトリソグラフィーは、従来の光技術に基づくため、回折現象に起因する限界がある。回折とは、光が板にけられた小穴を通り抜けると、小穴が点光源となり球面波が広がる現象である (図 2.25 (a) 参照)。

また凸レンズを用いて光を結像する場合 (図 2.25 (b) 参照) 集光できるサイズには限界がある。これはレンズの寸法が有限であることから、レンズが小穴の役割を兼ねてしまい^[120]、結果として光を発散させるのである。この回折の寸法は $\lambda/\text{N.A.}$ (Numerical Aperture) 程度であり、光学顕微鏡における分解能として良く知られている。

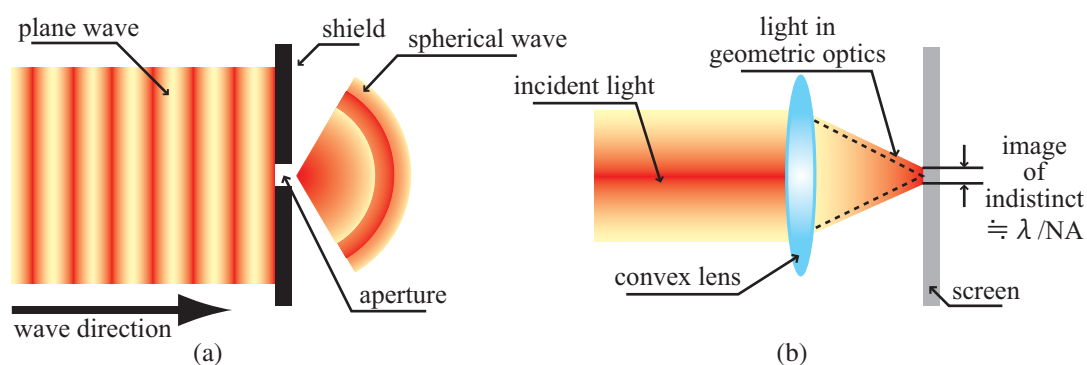


図 2.25: 光の回折現象 (a) 小穴 (b) 凸レンズによる結像

このように回折現象によって、光エネルギーが集中する空間の寸法を波長程度以下にすることが不可能という物理的な限界が存在する。これはフォトリソグラフィを利用して作製される電子デバイス、その他にも光ファイバ通信、光ディスクなど現在の情報技術のあらゆるデバイスに当てはめることができる。そのため既存の光工学では、ナノテクノロジーに参入できないことを意味している^[121]。

そこで従来の伝搬光ではなく、非伝搬光を用いて回折限界を打開する方法が提案されている。^{[27],[122]}これは近接場光とよばれる非伝搬光を用いて、回折限界を打破するのである。言い換えれば、近接場光によって光のナノテクノロジーを実現するのである。

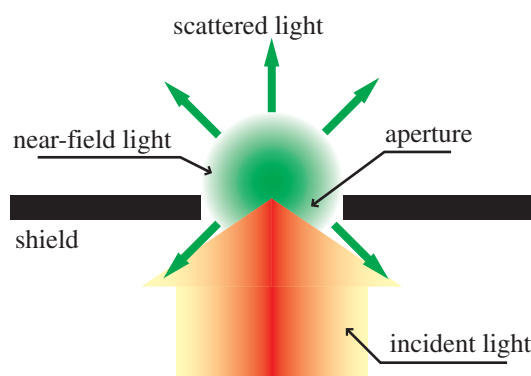


図 2.26: 微小開口による近接場光の発生

近接場光は、1928 年の Synge 博士の論文^[123]において初めて議論された。この論文では、「穴の空いた板に光を照射するとき、穴の径がその光の波長より小さいときに穴の裏側には伝搬しない光が発生し、それを使えば高倍率の顕微鏡ができる」と指摘している^[124]。これは図 2.26 に示すように、板にあげた小穴^(viii)に光を照射することで、散乱光のほか近接場光が発生するのである。しかし当時、このような小穴を制御性良く作製することは困難であり、実験と結びつく積極的な提案には至らなかった。

その後、Bethe 博士らによる近接場光に関連する理論的な考察^[125]、またマイクロ波を使ったシミュレーションなどが行われた^[126]。さらに 1980 年代になってから、光ファイバ、レーザ、光検出器などの光学装置の性能向上、そして先に紹介した SPM が登場し、ナノスケールで制御性良く、安定した評価が可能となり理論と実験が結びついた。

ここから近接場光について略説するため、微小球による近接場光の発生を考える^[120]。図 2.27 (a) は、半径 a の微小球 (球 S) に光 (波長 λ) が照射されている様子である。球の半径 a は入射光の波長に比べて小さく、散乱光のほかにも、表面には局在した光 (近接場光) が発生する^(ix)。

^(viii) その寸法は光の波長より小さい。ただし穴の形は円でなくてもよい。

^(ix) 小さな物質の表面に発生する光の薄い膜と表現されることも多い。

球 S がガラス製（絶縁体）の場合、原子を構成する電子は光の電場によるクーロン力を受け、僅かにその位置が変わり電気双極子が形成される。図 2.27 (b) に示す電気力線は、電気双極子モーメントによって発生した光であり、しみ出しているのが近接場光である。電気双極子の配列は、球 S に当たる光の波長とは無関係であり、球 S 中の多数の電気双極子が互いに力を及ぼし、向きを変えることとなる。結果として近接場光のエネルギーが集中する領域の寸法は、回折限界の値より小さくなる。

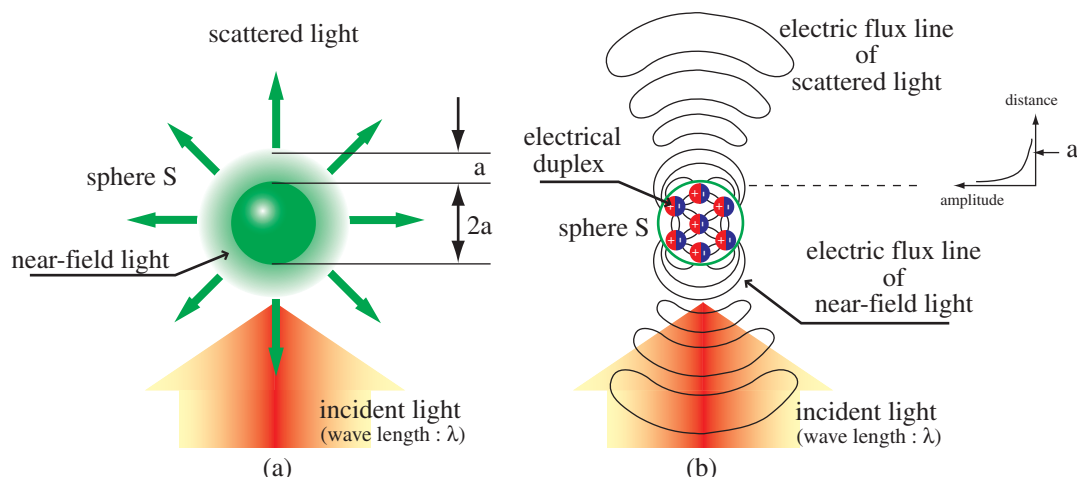


図 2.27: 微小球による近接場光の発生 (a) 基本的な説明 (b) 詳しい説明

特徴をまとめると、まず第一に、球 S の半径 a は光の波長に比べて小さいため、球 S の中では光の電場の向きはどこでも一定と考えられることである。また第二に、電気双極子モーメントが互いに力を及ぼし合う際には、球 S の形、寸法、構造といった制約を満足するように調整されることである。

以上のことから球 S 内の電場は同一方向であり、多数の電気双極子の向きは、光の位相や波長とは無関係で、球 S の形、寸法、構成する物質（ガラス）の電磁気学的性質に強く依存することになる。

このことは、要因の中で唯一の寸法が球 S の半径 a であり、近接場光の厚みを決めるものは、球 S の半径 a をおいてほかにはない。また近接場光のエネルギー分布を図 2.27 (b) 中のグラフに示した。球 S の表面から遠ざかるにつれて減少し、球 S の半径 a 程度離れるとほぼ 0 になる様子が示されている（この証明については「付録 A」を参照）。

さらに球 S に照射される光は振動（周波数 ν ）している。この振動により電気双極子も一斉に振動し、時間とともにその向きが変わる。そのため振動する電気双極子モーメントの周りの電気力線は、一方の電荷から発して他方に終端するのみでなく、電荷から離れてループ状となり、伝搬していくものもある。このループが図 2.27 (b) に示してあるが、これが図 2.27 (a) に示した球 S からの散乱光である。

近接場光の検出

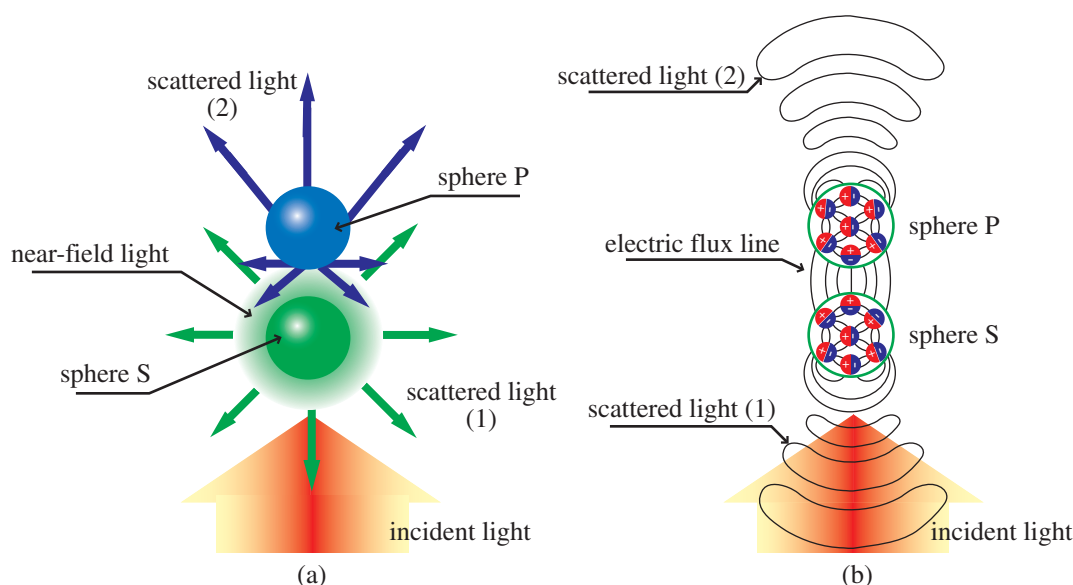


図 2.28: 微小球による近接場光の散乱 (a) 基本的な説明 (b) 詳しい説明

近接場光を検出するためには、球 S に球 P を接近させて近接場光を乱す必要がある (図 2.28 参照)。そして散乱光は、伝搬光であるため光検出器によって、そのエネルギーを観測することができる。

一方、球表面にしみ出している電気力線で表される近接場光は、球表面にのみ局在するため光検出器によって観測することはできない。しかしながら、球 P によって乱された近接場光は散乱光 2^(x) となり、伝搬していくことになる。したがって散乱光 2 を光検出器を用いて測定することで、近接場光の存在を確認できる。

散乱による近接場光の観測の原理は、図 2.28 (b) に示した電気双極子モーメントと電気力線に示した通りであり、球 S から出ている電気力線が、球 P を置くことで近接場光を表す電気力線の一部が球 P に向かい、球 P の中に新たに電気双極子モーメントを生成するのである。

電気双極子モーメントは球 P の表面に新たに近接場光を作るのと同時に、散乱光 2 も発生させる。これは近接場光の中で 2 つの球が電気力線を介して結びつき、互いに独立でない状態、つまりメソスコピック (mesoscopic) な状態であることに他ならない。

球 P を近づけると散乱光 2 が発生するが、球 S からは散乱光 1 が発生している (図 2.27 参照)。そのため近接場光を測定する際に、散乱光 1 も同時に測定されてしまう。球 S と球 P による相互作用による散乱光 2 だけを測定するためには、散乱光 1 が光検出器に入射するのを防ぐ必要がある。

^(x) 散乱光を区別するために「散乱光 2」と呼ぶ。

散乱光の分離

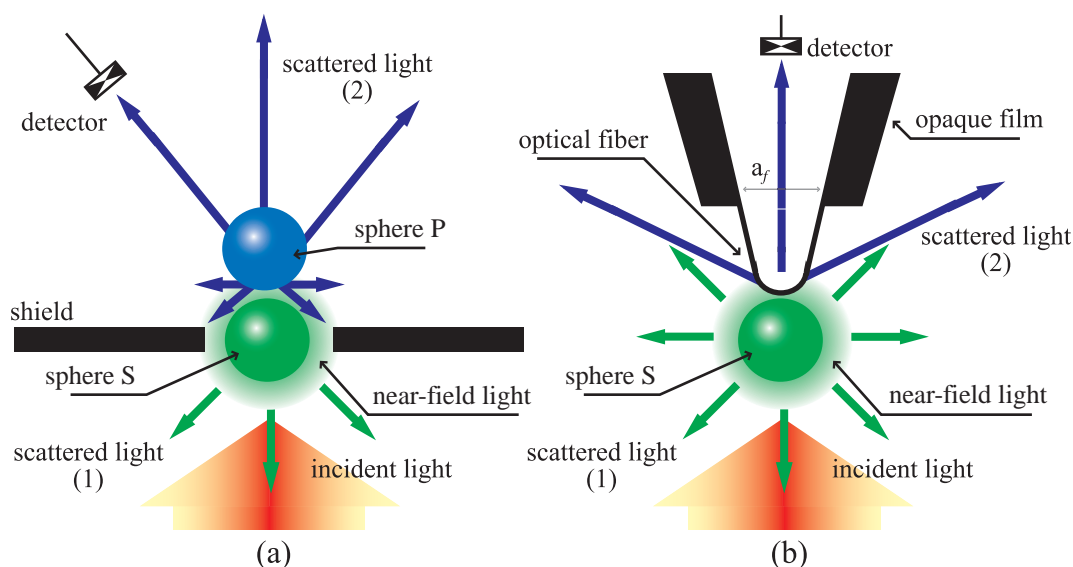


図 2.29: 散乱光 1 を除去する方法 (a) シールド (b) ファイバプローブ

散乱光 2 だけを測定するために、図 2.29 (a) に示すようなシールド (shield) を用いて、散乱光 1 が光検出器に入射するのを防ぐ。このシールドを兼ねるものとして球 P の代わりに図 2.29 (b) に示すようなファイバプローブ (fiber probe) と呼ばれる、ガラス製の光ファイバを尖らせた針が一般的な SNOM には使われる^{[70]–[74]}。

この図 2.29 (b) では、先端の曲率半径 a がこれまでの球 P の半径 a に対応する。このファイバプローブを近づけると、先端で近接場光を乱し、散乱光 2 が発生する。その一部は先端からファイバプローブの中に入り、伝搬して検出器に達する。

一方、散乱光 1 を防ぐシールドとして、ファイバプローブ周辺に金属膜などを成膜しておく。ここで突出している透明部分の根元の半径 a_f を入射光の波長以下にしておくと、散乱光 1 が入り込まないため、さらに高感度に近接場光が検出できる。

近接場光学顕微鏡 (SNOM)

近接場光に起因する散乱光を検出し、ナノスケールで位置制御を行う SPM を応用することで SNOM が構築される^[120]。つまりファイバプローブあるいはサンプルを圧電素子などを用いて走査し、その際の検出光強度を記録し画像化する。このように回折限界を超えた近接場光により、ナノスケールでの光学物性評価が可能となる^{[67]–[75],[127]–[137]}。

SNOM における倍率は、ファイバプローブの先端の曲率半径 a (あるいは球 P の半径) に依存する。また球 S に入射光の波長とは無関係であるため、回折限界を超えた光学像が得られる。結果的として、小さな曲率半径の探針先端を作れば良いこととなる。

そのためファイバプローブを利用した SNOM の分解能は数 nm 以下が達成され、現在でも開発・改良が続けられている [67]–[75],[127],[128]。また近接場光を検出して画像化する SNOM は、光の回折限界を超えた光学物性評価に必要な不可欠な装置である。

また SNOM で検出される光を表す物理量には、振幅（強度）、位相、波長、偏光などがあり、これらを単独にあるいは組み合わせることで、さまざまな観察試料の情報を取得できることから、さらなる計測手法や測定装置が開発されている [27]。

さらに、やや概念が異なるが時間パルス（pulse）性、非線形光学現象の利用、あるいは蛍光といった手法を用いた計測法も開発されている [124]。このように光がもつ物理量の多様性を反映して、様々な試料の情報を画像化する装置が研究・開発されている。

SNOM と類似の SPM は、STM や AFM の装置構成は基本的には同じである。それに対し SNOM の装置構成は多種多様であり、これは光がもつ多様性によるところが大きい^(xi)。このため SNOM では、観察試料の情報や特徴を見極めることが重要である。

最後に、近接場光はエバネッセント光^(xii)の特徴とよく似ているが、明確に区別しておく必要がある。近接場光の厚みは球の半径程度であったのに対し、エバネッセント光の厚みは光の波長程度となる。これはエバネッセント光は平面境界上に入射された光によって発生する（「付録 A」参照）ためであり、この点において、エバネッセント光は、依然として従来の光学の枠組み内に留まっている。

一般的な SNOM の問題点

ファイバプローブを用いた一般的な SNOM には、大きく分けて 3 つの問題点がある。まず 1 つはファイバプローブを安定に、そして大量作製ができないことである。一般的に SNOM 用のファイバプローブは、加熱して引き延ばしたり、エッチングにより先鋭化する必要があり、同じ形状のファイバプローブを作製するのは困難である。

もう 1 つはファイバプローブと試料間の距離制御に、未解明なシア・フォース（shear force）^(xiii)と呼ばれるせん断応力を利用するため距離制御が不安定である。

さらにもう 1 つは図 2.29（b）には示されていないが、ファイバプローブの微小変位を「光」を用いて検出する場合が多く、本質的に光ノイズが除去できないのである。

一方、本研究装置の PZT 薄膜カンチレバーを用いた散乱型 SNOM では、プローブに相当する PZT 薄膜カンチレバーは安定に大量生産される。また AFM がベースであるため、探針 - 試料間の距離制御性は良い。さらに自己検出型で動作するため、光ノイズを根本的に除去できる。しかしながら、PZT 薄膜カンチレバーには散乱光 1 を除去するシールドを具備していないために、得られる SNOM 像には注意を要する。

^(xi) 装置の呼称に関しても、SNOM のほか NSOM（Near-field Scanning Optical Microscopy）や PSTM（Photon Scanning Tunneling Microscopy）がある。

^(xii) 「エバネッセント（evanescent）」とは「次第に消えてゆく、はかない」などの意味を持つ。

^(xiii) 試料表面に存在する水のキャピラリィフォース（capillary force）に起因するとも言われている。

2.5.2 ケルビンプローブ表面力顕微鏡 (KFM) の原理

KFM ^(xiv) は静電相互作用 (静電気力) を検出することで、試料表面の電位・電荷分布、接触電位差などを高分解能で画像化する。ここでは KFM の原理となる静電気力の検出について考察し、一般的な KFM の問題点について述べる。

ケルビン法の原理

従来より接触電位測定に用いられるケルビン法の原理 (図 2.30 参照) を述べる ^[138]。試料表面と、平行に置いた電極を外部回路で接続し、コンデンサを形成する。試料と電極の仕事関数 Φ_S 、 Φ_R が異なると、 $\pm Q$ の電荷が両極板に蓄積される。ここで $Q = C\Delta V$ で与えられ、 C はコンデンサの容量、 $\Delta V \equiv (\Phi_S - \Phi_R)/e$ (e は電荷素量) は両極の仕事関数差に相当する接触電位差である。外部から電圧 V_{EX} を加え、電極を振動させると、 C が周期的に変化するため Q も増減し、交流電流 $i_{AC} = dQ/dt = (dC/dt)(\Delta V - V_{EX})$ が回路に流れる。 V_{EX} を調節して $V_{EX} = \Delta V$ とすると、 Q も i_{AC} も 0 となり、この V_{EX} から ΔV が求められる。さらに Φ_S も $\Phi_R + e\Delta V$ として決定される。

静電気力の検出と表面電位

巨視的な系の電位測定に用いられてきたケルビン法とダイナミックモード AFM を組み合わせて、局所的な表面電位分布が計測できる ^[56]。AFM の探針を試料が接近すると、探針と試料とで静電容量 C_{ts} を持ったキャパシタンスが形成される (図 2.31 参照)。この際に探針と試料の間に電位差があると、静電気力 F_{ES} が生じることになる。

この静電気力 F_{ES} は、カンチレバーによって観測されるが、探針 - 試料間の力 (F_{ts}) には、静電気力 (F_{ES}) 以外にも、原子間力 ($F_{van\ der\ Waals}$) など含まれており、単純に探針 - 試料間に働く力を観測するだけでは、表面電位に関する情報は得られない。

そこでカンチレバーで試料形状と同時に静電相互作用を検出し、各々の信号を異なる周波数域の信号として捉える方法が一般的である。そのために探針 - 試料間に交調電圧 $V_m = V_{DC} + V_{AC} \cos(\omega_m t)$ を印加する。これにより生じる静電気力 F_{ES} は、静電ポテンシャル $U_{ES} = C_{ts}(V_m - V_s)^2/2$ を z で微分することで求められ、

$$\begin{aligned} F_{ES} &= \frac{\partial U_{ES}}{\partial z} \\ &= \frac{1}{2} \frac{\partial C_{ts}}{\partial z} (V_m - V_s)^2 \\ &= \frac{1}{2} \frac{\partial C_{ts}}{\partial z} \{ (V_{DC} - V_s)^2 + 2(V_{DC} - V_s)V_{AC} \cos(\omega_m t) + V_{AC}^2 \cos^2(\omega_m t) \} \quad (2.20) \end{aligned}$$

となる。ここで C_{ts} と V_s は、探針 - 試料間の静電容量と試料の表面電位である。

^(xiv)KFM (Kelvin Probe Force Microscopy) は略語として KPFM も用いられ、走査表面電位顕微鏡 (SSPM) は通常 KFM と同じである。本研究では KFM を「ケルビンプローブ表面力顕微鏡」と訳す。

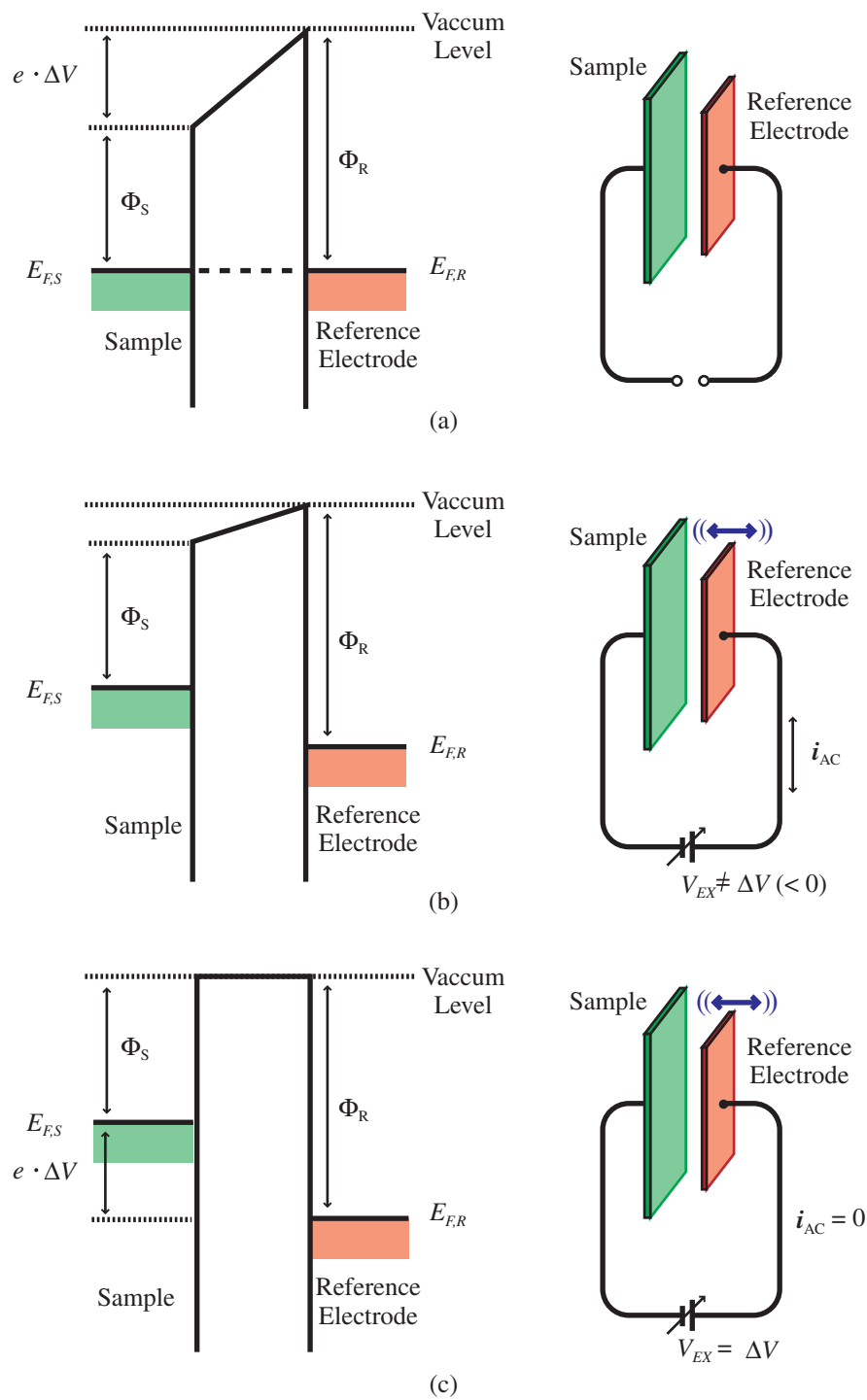


図 2.30: ケルビン法の原理 (a) 試料と参照電極を外部回路で接続 (b) 参照電極を振動させることで交流電流 (i_{AC}) が流れる (c) 外部印加電圧 (V_{EX}) が接触電位差 (ΔV) に一致すると $i_{AC} = 0$ となる。

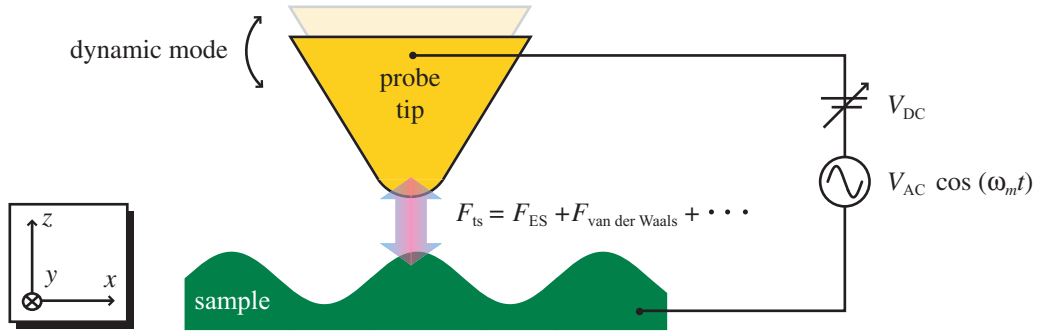


図 2.31: KFM の原理

また式 (2.20) から、 F_{ES} の ω_m 成分は

$$(F_{ES})_m \propto \frac{\partial C_{ts}}{\partial z} (V_{DC} - V_s) \cos \omega_m t \quad (2.21)$$

となる。この力の変化により、カンチレバーは変調電圧と同じ周波数 f_m ($=\omega_m/2\pi$) で振動することになる。このカンチレバーの振動の f_m 成分をロックイン (lock-in) 検出^(xv)し、それが零になるようにフィードバック回路によって、直流バイアス電圧 V_{DC} を変化させる。

つまり探針に接触電位差を打ち消す直流電圧を加えると、探針 - 試料は同電位となり、表面電荷は誘起されない。そのため上述した角周波数 ω_m の探針振動は起こらない。

したがって、探針 - 試料間に変調電圧を印加した状態で、探針 - 試料間の静電気力の ω_m 振動応答を抑圧するように外部電圧を制御することで、表面電位あるいは接触電位差 (CPD ; Contact Potential Difference) を求めることが可能となる。結果として式 (2.21) より、直流バイアス電圧は $V_{DC}=V_s$ となるため、 V_{DC} の変化を画像化することで表面電位分布を画像化することができる。

また F_{ES} の z 方向の勾配は式 (2.20) を z で微分して求められ、その ω_m 成分は

$$\left(\frac{\partial F_{ES}}{\partial z} \right)_m \propto \frac{\partial^2 C_{ts}}{\partial z^2} (V_{DC} - V_s) \cos(\omega_m t) \quad (2.22)$$

を満たしている。したがって、静電気力の力勾配も ω_m で変化し、共振周波数 f_r は f_m ($=\omega_m/2\pi$) で変調されることになる。FM 検出を用いる場合、周波数シフト検出器の出力の ω_m 成分をロックイン検出し、これが零 ($V_{DC} = V_s$) になるようにフィードバック制御を行うことで、表面電位像を得ることができる。

^(xv) 微小信号の測定を主目的とした代表的な計測であり、同期検波の一種である ^[139]。

最後に探針と試料の仕事関数を Φ_t 、 Φ_s とすると、探針 - 試料間の接触電位差 V_s は

$$V_s = \frac{\Phi_t - \Phi_s}{e} \quad (2.23)$$

と表される。ここで e は電荷素量である。式(2.23)および式(2.21)から、KFM では探針と試料の仕事関数の差を測定していることになる。ただし、これらの仕事関数には探針および試料の表面における吸着物質による変化分も含んでいることに注意する。

一般的な KFM の問題点

静電気力によって生じるカンチレバーの振動振幅は非常に小さい。そのため静電気力を感度良く検出するためにはバネ定数が小さい、柔らかいカンチレバーを用いる必要がある。

しかし一方で、ダイナミックモード動作で安定した観察を行うためには、試料表面への吸着を避けなければならない、また高真空中の NC モードと組み合わせることが多いためにバネ定数の大きい、比較的堅いカンチレバーを用いられる。

特に PZT 薄膜カンチレバーのバネ定数は大きい(50~150N/m)(第 2.2.3 節参照)ため、そのバネ定数の大きさからも感度が低く測定が難しい。そのため本研究では FM 検出方式を採用し、この問題を打開する。第 2.4.2 節でも述べたように FM 検出は、カンチレバーを自励発振系の共振器として用いられることから応答性が良く、また周波数感度利得が得られる分だけ高感度となる^[140]。

さらに一般的な AFM での光を用いた微小変位検出の際、そのレーザ光によって、光学活性な試料の測定に影響を及ぼす場合がある^[114]。しかし本研究で用いる PZT 薄膜カンチレバーの微小変位は圧電検出によって行われるため光学活性な試料の観察のほか、全ての観察試料に対してナノスケール電気特性評価ができる。

2.6 まとめ

PZT 薄膜カンチレバーを用いたプローブ顕微鏡の動作原理について述べた。AFM の測定原理および PZT 薄膜カンチレバーの作製について解説し、AFM 動作に重要となる探針 - 試料間距離に働く力について考察した。またカンチレバーを振動させて測定を行うモードであるダイナミックモード動作による AFM の 2 種類(AM 検出、FM 検出)の変位検出方式を紹介し、本研究で用いる PZT 薄膜カンチレバーによる自己検出型 AFM の特徴を述べた。

さらにナノスケールでの光学特性評価を実現する近接場光を略説し、近接場光を利用した顕微鏡である SNOM の原理、ならびに問題点および改善方法を述べた。またナノスケールでの電気特性評価を実現する KFM の原理を述べ、一般的な AFM の抱える KFM 測定時の問題点が、自己検出型である PZT 薄膜カンチレバーを用いた AFM で改善されることを述べた。

第3章 PZT 薄膜カンチレバーの特性評価

圧電体によって、機械的エネルギーと電気的エネルギーとを可逆的に変換できる。この圧電体は振動子、センサなどの各種トランスデューサ (transducer) として応用されている。特に PbTiO_3 と PbZrO_3 の固溶体である PZT については、現在の圧電材料の中で最も大きな圧電性を示すことから、多くの研究・開発が続けられている。この PZT 圧電薄膜を AFM カンチレバー上に堆積させたものが「PZT 薄膜カンチレバー」である。

本章では、微小変位センサとして働く圧電薄膜 (PZT 薄膜) および探針を備えた PZT 薄膜カンチレバーの探針先端および探針内部を SEM により観察する。また PZT 薄膜カンチレバーの周波数特性、圧電特性を評価する。さらに PZT 薄膜カンチレバーを用いて構築される AFM の装置構成を紹介し、SNOM および KFM として用いた際の基本特性を述べ、AFM/SNOM/KFM としての理論的な分解能限界について考察する。

3.1 形状および探針内部の評価

Si 微細加工と高周波スパッタリング法および 2 段階成長プロセス法による PZT 成膜によって作製された「PZT 薄膜カンチレバー」の構造評価を行う。まず PZT 薄膜カンチレバーが設計通りの寸法であることを確認するために、様々な方向から SEM 観察を行う。加えて表面形状の計測の際に重要となる探針先端部分の形状も観察するほか、先端部を SEM あるいは集束イオンビーム (Focused Ion Beam ; FIB) 装置により加工を施すことで、先鋭化や断面部の観察・構造評価を行う。

また成膜された PZT 薄膜は、これまでに X 線回折法 (X-Ray Diffraction method ; XRD) により構造解析がなされている^[51]。しかしながら、PZT 薄膜が基板より応力を受ける場合、加えて高密度の転位が存在する場合などは XRD 法による正確な組成分析は難しい。特に PZT 薄膜カンチレバーでは、特殊な形状を成していることから、目的通りの組成比で PZT 薄膜が成膜されているかを判断するための正確な組成分析が必要である。そのためにエネルギー分散形 X 線分光分析 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy ; EDS) による組成分析を行う。

3.1.1 走査電子顕微鏡による観察

PZT 薄膜カンチレバーの構造評価として SEM 観察を行う。観察に用いた SEM は、電界放射形走査電子顕微鏡 (S-4500 形 : HITACHI 社製) であり、公称分解能は 1.5nm (加速電圧 15kV、WD=4mm) である。ここでは SEM の原理と特徴を略説し、2 次電子像から正確な PZT 薄膜カンチレバーの寸法計測ならびに探針先端の評価を行う。

SEM の原理と特徴

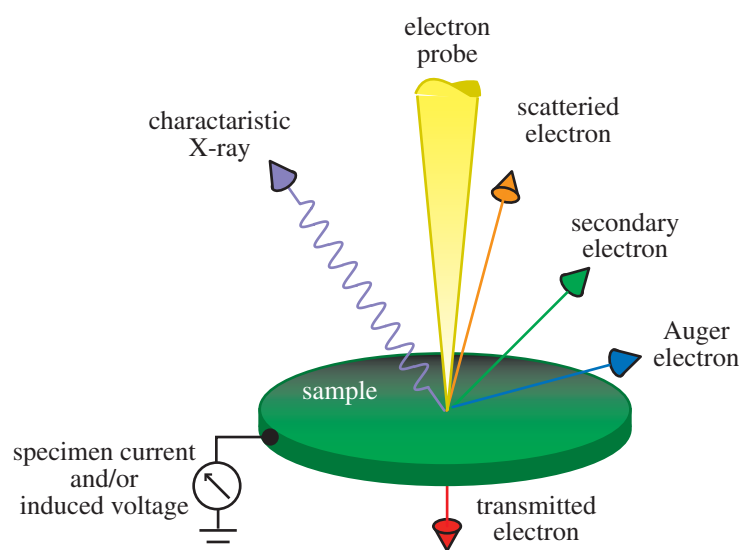


図 3.1: 電子プローブの相互作用

試料に電子線を照射すると、試料表面から 2 次電子、反射電子、オージェ (Auger) 電子のほか特性 X 線などが発生する (図 3.1 参照)^[11]。この電子線を試料表面で走査させ、発生した 2 次電子を検出し、発生量を輝度信号とすることで 2 次電子像が得られる。2 次電子は凹凸のうち凸部分で発生量が多くなるため、2 次電子像では凸部分が明るく、凹部分が暗くなり、3 次元の凹凸が焦点深度の深い 2 次元像として観察される。

SEM の概略模式図を図 3.2 に示す。筐体内部は高真空圧力下であり、電界放射 (field emission ; FE) 形の場合の電子銃はフィラメント (filament) に電流を流し、周りから電界をかけることで電子線を発生させる。その後は電子レンズ (コンデンサレンズ)、走査コイルなどにより電子線として試料表面に照射し、所定の領域を走査する。

試料表面での電子線走査とディスプレイ (display) の走査信号とを同期させ、試料表面からの 2 次電子の検出強度を 256 階調に変換して、表示させることで SEM 像が得られる。倍率は光学顕微鏡とは異なり、試料表面上の電子線による走査領域とディスプレイの表示領域の比となる。

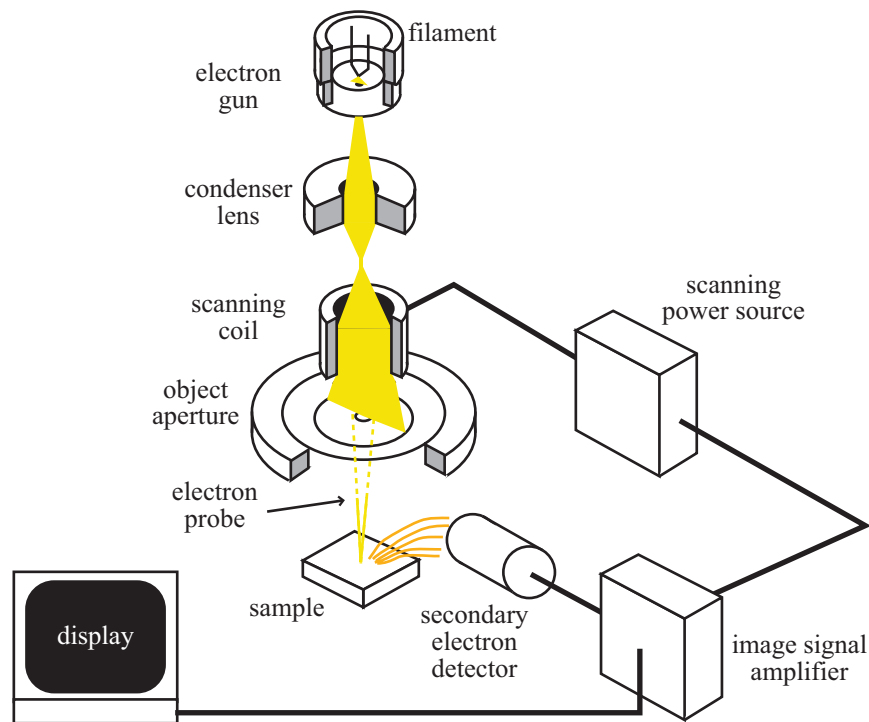


図 3.2: SEM の概略模式図

また SEM で観察する試料は導電性を有している必要がある。導電性を有していない場合はチャージアップ (charge up) により SEM 像を観察できない⁽ⁱ⁾。PZT 薄膜カンチレバーの場合は母材の Si は半導体であり、PZT 膜や SiN_x 膜は絶縁体であるが、電子線は照射後に試料内部で拡散するために、その多くは母材の Si あるいは上部・下部電極に到達するので比較的安定した SEM 観察ができる。

SEM の特徴は、光学顕微鏡の分解能以上で試料形状が評価できることである。また試料表面から発生する特性 X 線やオージェ電子を検出することで組成分析 (第 3.1.3 節を参照) を行えることもその特徴の 1 つである。

寸法計測

主要な 2 種類 (バネ定数が 50 N/m と 150 N/m) の PZT 薄膜カンチレバーの正確な寸法を計測するために、様々な角度から SEM 観察を行った。SEM 観察の結果を図 3.3 に示す。また表 3.1 として、図 3.3 より得られた PZT 薄膜カンチレバーの寸法をまとめた。これらの結果から、PZT 薄膜カンチレバーがほぼ設計通りの寸法で作製されていることを確認した。

⁽ⁱ⁾ 絶縁体試料には、金属膜やカーボン膜を蒸着し導電性を付与させるのが一般的である。しかし本来の表面形状が観察できない可能性が高い。

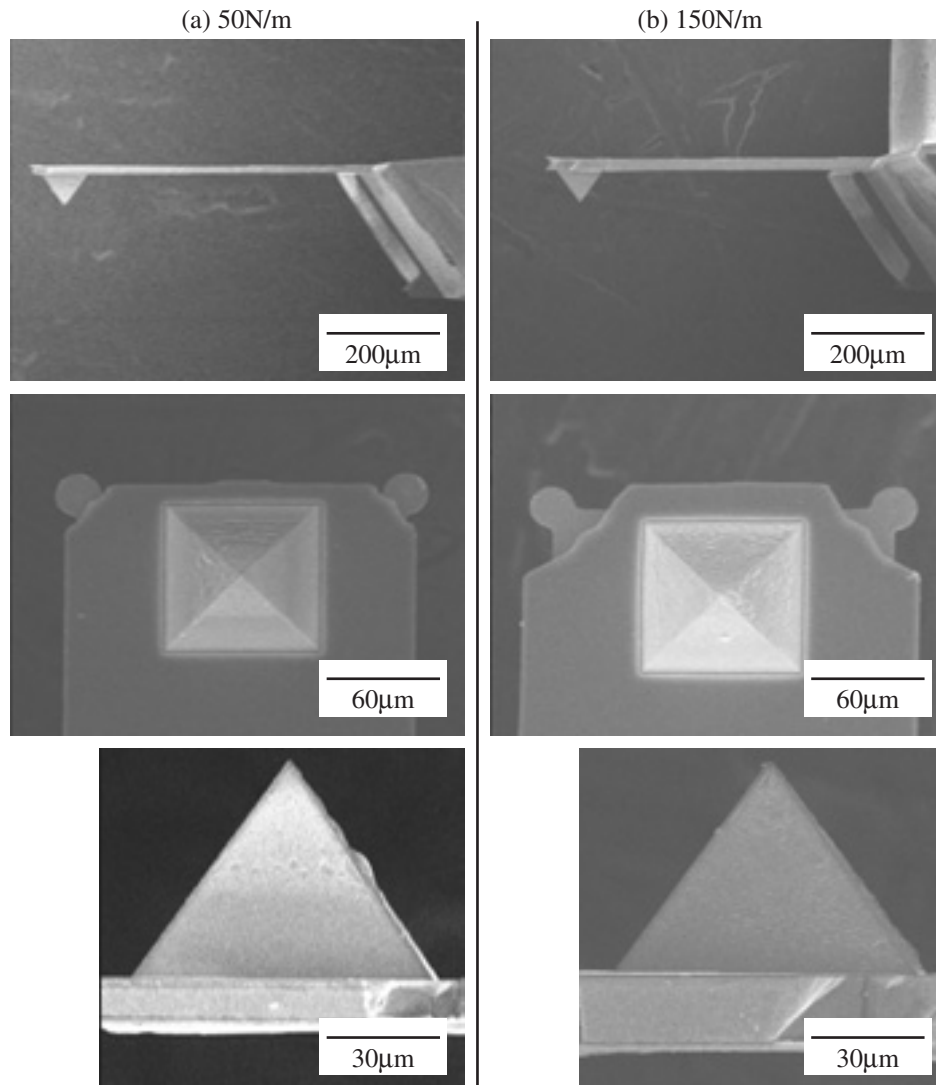


図 3.3: 様々な角度で SEM 観察した PZT 薄膜カンチレバー (a) 50 N/m (b) 150 N/m

表 3.1: PZT 薄膜カンチレバーの寸法

spring constant	50 N/m	150 N/m
length (l)	500 μm	500 μm
width (w)	180 μm	200 μm
thickness (t)	12 μm	20 μm
tip height	58 μm	56 μm
tip angle	40°	40°

最先端部の観察

PZT 薄膜カンチレバーは Si バッチプロセス (batch process) によって大量に、そして安定に生産されることも特長の一つである。しかしながら PZT 薄膜カンチレバーの探針先端の形状にはおいては、必ずしも均一ではないといった懸念があった。そのため PZT 薄膜カンチレバーの探針先端の SEM 観察を行った。

図 3.4 に示す 2 次電子像は、同一ウエハで作製された未使用の PZT 薄膜カンチレバーであり、(a) は正常な探針先端である。(b) は先端部分が 2 箇所あり、得られる表面形状像が 2 重になる、いわゆるダブルチップ (double tip) である。また (c) は PZT 薄膜の成膜の際、マスクのずれ等の影響によって PZT 粒子が回りこんでしまっている。(d) は Si 系ダスト (dust) が付着してしまっているのが確認された。

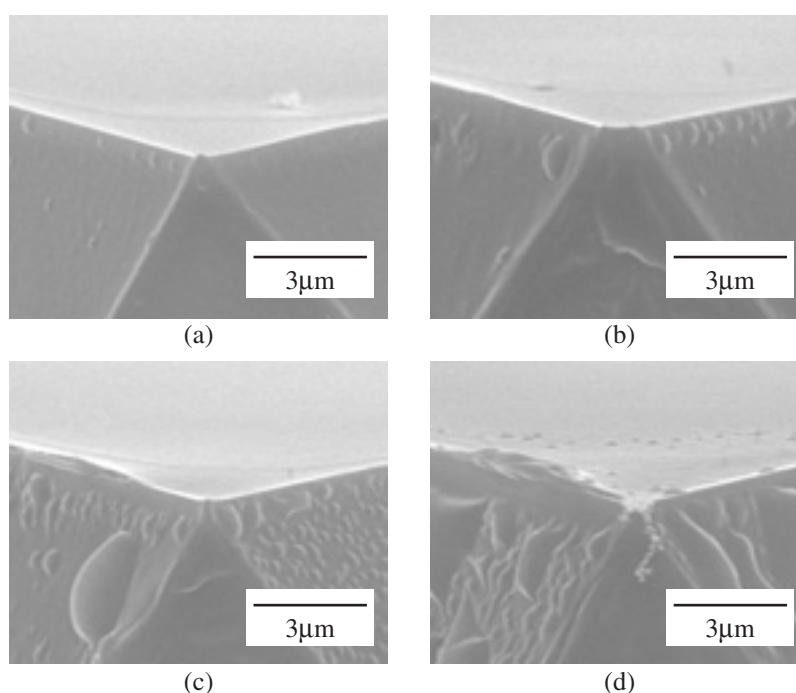


図 3.4: PZT 薄膜カンチレバー先端部分の SEM 像 (a) 問題なし (b) ダブルチップ形状 (c) PZT 粒子の回り込み (d) Si 系ダストの付着

このように同一ウエハ上の PZT 薄膜カンチレバーでも、探針先端が必ずしも均一ではないことが確認された。本研究においては、使用前の全ての PZT 薄膜カンチレバーの探針先端の SEM 像を撮影している。これにより実験時間の効率化が図られ、加えて PZT 薄膜カンチレバー作製に際して、探針先端の改良のための基礎データの取得を行った。

現在では、スパッタリング装置のターゲット - 基板間距離を 200mm 以上にする (ロングスロースパッタ : long throw sputtering) ことで、解決することができた。

また PZT 薄膜カンチレバーの使用前・使用後において変化がないか SEM 観察により確認している。これにより、試料表面にアプローチ (approach) する際に探針先端を破壊していないか、またその強度 (摩耗性) を評価することができる。

図 3.5 に示すのは、実際の PZT 薄膜カンチレバーの使用前・使用後の SEM 像の一例であり、使用することによって、PZT 薄膜カンチレバー先端の摩耗、あるいは観察試料が付着してしまっている様子が確認された。

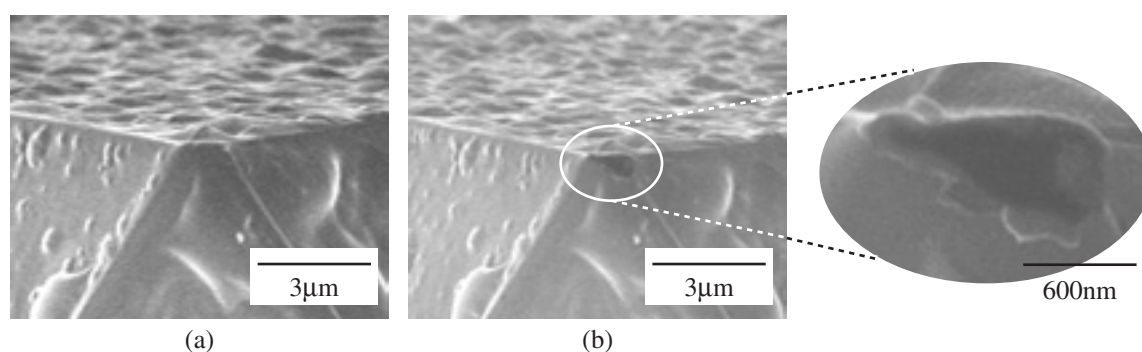


図 3.5: PZT 薄膜カンチレバーの先端部分の SEM 像 (a) 使用前 (b) 使用後

3.1.2 レバーの加工

Si バッチプロセスで作製される PZT 薄膜カンチレバーは、その探針先端には少なからず問題点があった。そのため SEM および FIB 装置を用いてレバー先端の加工を検討する。ここでは EBD (Electron Beam Deposition) 加工による C-tip 作製および探針先端部分を削ることで先鋭化する方法について記述する。

EBD は SEM あるいは FIB 装置の筐体内に存在する有機系残留ガスが電子線あるいはイオンビームによって解離し、カーボンが照射された位置に堆積するものである。これはコンタミネーション (contamination) として良く知られている。そこでビームを一点に固定し、電流量と照射時間を調整することで、垂直にカーボンを堆積させて C-tip を作製する。このような EBD によるカンチレバーの探針先鋭化については、早くから研究が行われている^{[141],[142]}。

FE-SEM による C-tip 作製

PZT 薄膜カンチレバーの観察に使用した FE-SEM によって作製した C-tip を図 3.6 に示す。作製条件は加速電圧 25kV、照射時間 90 秒である。しかし、結果として FE-SEM で C-tip の作製は容易ではなく、再現性も良くなかった。その理由は、筐体内部が高真空圧力下 (試料室: 10^{-6} Pa 程度) にあり、有機系残留ガスがほとんど存在しないこ

とが挙げられる。また装置上の制約から電流量を広範囲には制御できないため、C-tip を堆積させるためには照射時間を長くせざるを得ない。そのために電子線を 90 秒間、保持させる必要があったが、ほとんどの場合において走査画面のドリフト (drift) により、安定して作製することができなかった。

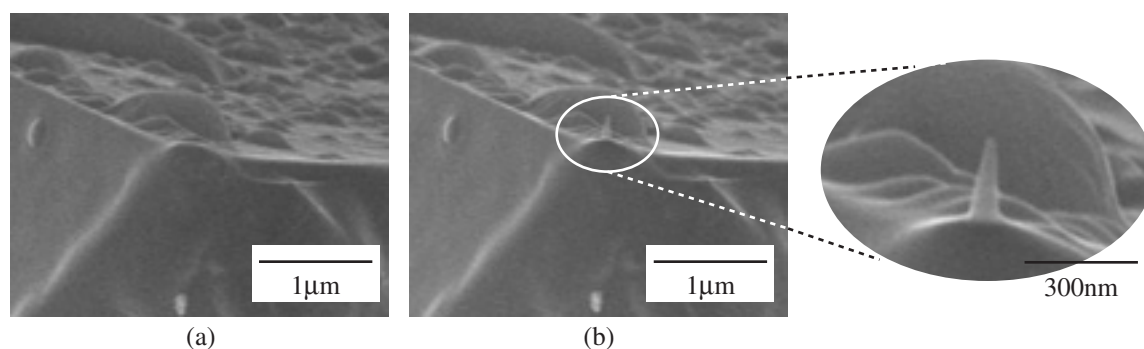


図 3.6: SEM による PZT 薄膜カンチレバー先端の C-tip 作製 (a) 作製前 (b) 作製後

FIB 装置による C-tip 作製

FIB 装置 (SMI2050MS : Seiko Instruments 社製) により作製した C-tip を図 3.7 に示す。本研究で使用した FIB 装置では意図的にフェナントレン (phenanthrene) を筐体内に噴出させることが可能であり、そのため効率よく C-tip が作製できると考えられた。しかし図 3.7 でも確認できるように、イオンビームの照射によるカーボン堆積と同時に C-tip を含めた周りを削ってしまうため、FIB 装置を用いても良好な C-tip を安定して作製することはできなかった。

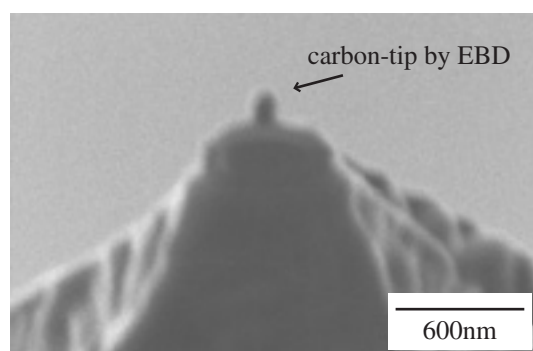


図 3.7: FIB 装置による PZT 薄膜カンチレバー先端の C-tip 作製

FIB 装置による探針先端の加工

FIB 装置によって探針先端を削って先鋭化することで、PZT 薄膜カンチレバーの探針先端における歩留まりを解消できると考えた。そこで同様の FIB 装置により PZT 薄膜カンチレバー先端部分の加工を施した（図 3.8 参照）。しかしながら、この手法は本質的な解決方法ではない。そのため特に断りがない限り、本研究では FIB 装置によって加工された PZT 薄膜カンチレバーを使用していない。

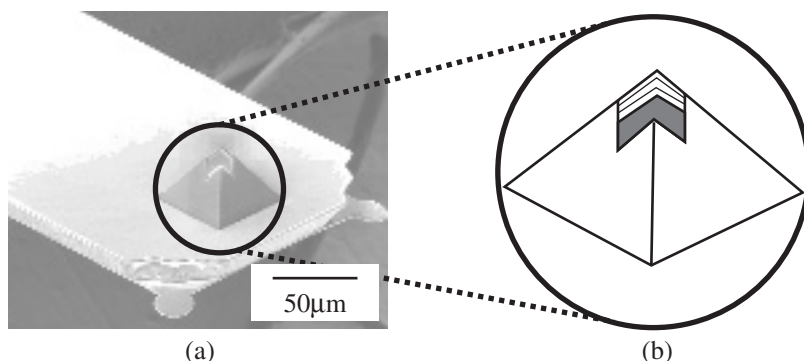


図 3.8: FIB 装置による PZT 薄膜カンチレバー先端の加工 (a) 加工後の 2 次電子像 (b) 加工された先端部模式図

一方、PZT 薄膜カンチレバーは、その特殊な形状から先端内部での PZT 薄膜に関する知見が必要でありながらも、残念ながら構造評価を行うことができなかった。しかし本研究において、FIB 装置による探針先端部分の加工を施すことにより、断面部分の観察および組成分析が可能となった。詳細および結果については、次節で述べる。

3.1.3 エネルギー分散形 X 線分析

図 3.1 に示したように、照射された電子線と試料との相互作用により発生する特性 X 線を広いエネルギー範囲で測定し、X 線スペクトルを得ることができる。この EDS スペクトルのピーク (peak) 位置から元素を同定 (定性分析) し、そのピークの量から含有元素の量を計算 (定量分析) することができる。また各元素の分布を示すマッピング (mapping) 像を得ることができる。

本研究で使用した EDS 装置は電界放射走査電子顕微鏡 (JSM-6500F : JEOL 社製) に取り付けられているエネルギー分散形 X 線分析装置 (JED-2200F : JEOL 社製) である。EDS の測定原理や装置構成、定量分析の際の補正については付録 B に記述した。

ここでは PZT 薄膜カンチレバーの探針先端部分および FIB 装置で加工した部分を EDS によって定性・定量分析を行う。また探針先端の EDS 測定によって、これまで知り得なかった PZT 薄膜カンチレバーの探針内部の構造を明らかにする。

定性・定量分析

図 3.9 に測定された EDS スペクトルを示す。測定条件は加速電圧 15kV、照射電流 0.09nA、測定時間 30 秒である。試料の含有元素の定性・定量分析は、EDS 装置に搭載してある定性・定量分析プログラム (EX-57030 : JEOL) を利用した。

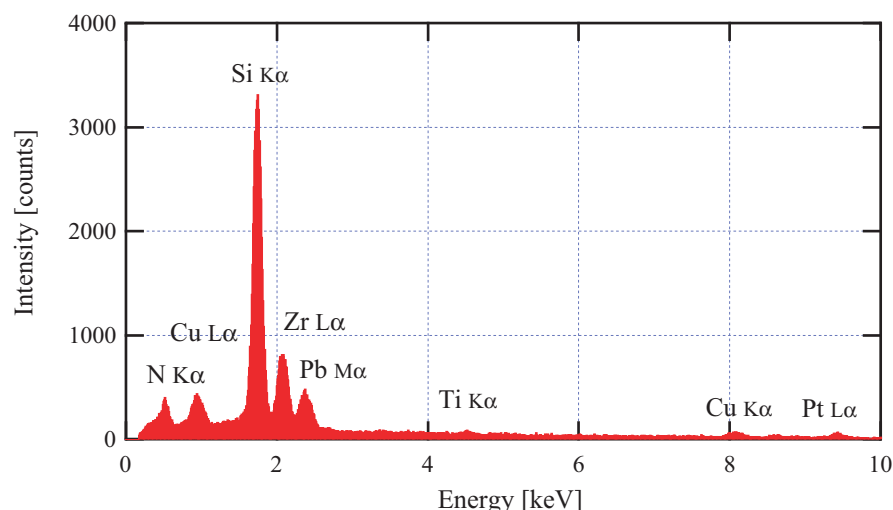


図 3.9: PZT 薄膜カンチレバーの探針部分の EDS スペクトル結果

結果として PZT 薄膜カンチレバーの支持体である Si、およびピラミッド形探針を形成している SiN_x の構成元素である Si が最も多く検出され、そのほかにも PZT を構成している元素の Pb、Zr、Ti、および電極に使用している Pt が検出された。また Cu のピークが確認できるが、これは電子線の一部が真鍮製の試料ホルダに照射されてしまい、その構成元素である Cu の特性 X 線が検出されていると考えられる。

また得られた EDS スペクトルから、「スタンダードレス (standard less) ZAF 補正」演算による定量分析を行った。ただし PZT 薄膜カンチレバーは微小な構造体のため、加速電圧 15kV で照射される電子線は、直ちに 100nm 程度は拡散してしまう^[143]。言い換えれば、EDS による組成分析の空間分解能は 100nm 程度である (詳細は付録 B を参照)。そのため PZT 薄膜だけを組成分析することは難しい。そこで検出される Si や N、Cu など除去した状態で定量分析を行った。その結果、PZT 薄膜については、ほぼ設計通りの組成比 $\text{Pb} (\text{Zr}_{0.5} \text{Ti}_{0.5} \text{O}_3)$ で堆積していることが確認された。

図 3.10 は、PZT 薄膜カンチレバーの探針先端 (凸部) における 2 次電子像および図 3.9 の EDS スペクトルより同定された元素のうちの Si、Pt、Pb のマッピング像である。これらの結果より、Pt 膜の堆積が PZT 薄膜カンチレバーの先端部分において少ないことが示唆される。また全ての元素マッピング像において、右下部分で発生する特性 X 線がほとんど検出されていない。これは検出器の取付位置による、SEM の装置自体の問題であるため、回避することはできない。

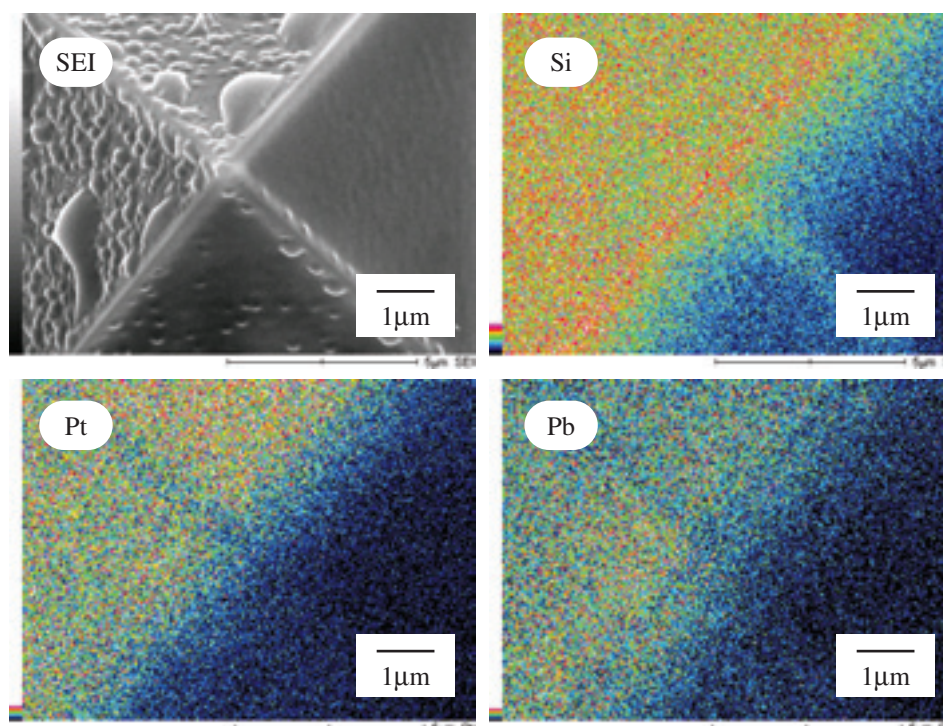


図 3.10: 探針先端の EDS マッピング

探針内部の評価

FIB 装置を利用して 3.1.2 節でも述べたように、PZT 薄膜カンチレバーの探針先端を加工することができる。探針先端の加工により、断面の観察および元素マッピングによって、探針内部の構造評価を行う。

図 3.11 は、PZT 薄膜カンチレバーの探針先端の断面部の 2 次電子像および N、Pt、Pb のマッピング像である。Si と N の分布から、 SiN_x の中空ピラミッドが形成されているのが確認できる。また図 3.10 でも明らかなように、Pt 膜は探針先端ほど薄くなっていることが確認できる。これは探針内部には高周波スパッタリング法による Pt 電極の成膜の際に Pt 粒子が到達せずに、結果として Pt 薄膜が形成されにくいと考えられる。さらに PZT (Pb) 膜が Pt 電極上に、良好に堆積していることも確認できる。

以上のことから特殊な構造を有している PZT 薄膜カンチレバーであるが、高周波スパッタリング法および 2 段階プロセス法による PZT 薄膜の組成比および堆積については問題はない、と結論づけることができる。

EDS による定性・定量分析、探針先端および探針断面のマッピング像より PZT 薄膜カンチレバーの探針断面模式図 (図 3.12) を作成した。堆積されている PZT 薄膜は

下部電極と上部電極に挟まれたユニモルフ（unimorph）構造を成しており、 d_{31} 圧電効果⁽ⁱⁱ⁾により変位を検出することができる。すなわち微小変位センサとしての動作原理は、PZT 薄膜カンチレバーが z 方向にたわむことにより、PZT 薄膜が x 方向に伸び縮みして電荷が発生するのを利用している。

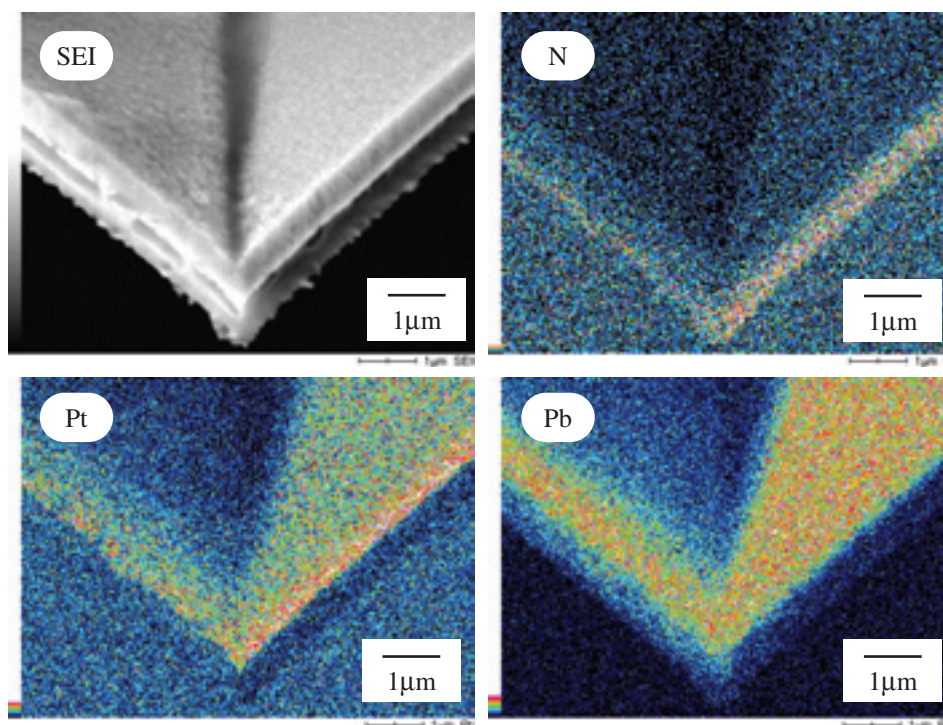


図 3.11: 探針先端（断面）の EDS マッピング

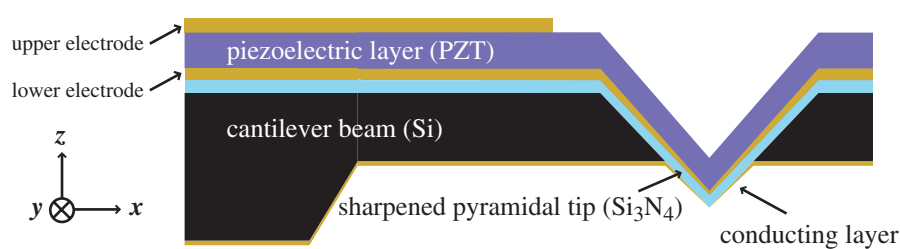


図 3.12: PZT 薄膜カンチレバーの断面模式図

⁽ⁱⁱ⁾ 分極方向に垂直な応力により、分極方向に電荷が発生する特性。

3.2 特性評価

PZT 薄膜カンチレバーでは、圧電効果を利用して変位検出を行う。その際に変位量に比例して発生する電荷量、すなわち電流として検出するために静的な変位を検出することは困難であり実用的ではない。従って定常的に信号を得るためにも PZT 薄膜カンチレバーを常に振動させている動作モードが適している。そのため PZT 薄膜カンチレバーは、ダイナミックモード AFM に用いられる。

ここでは PZT 薄膜カンチレバー自体を特性評価するために、ダイナミックモード動作時に重要となる周波数特性、および有限要素法によるシミュレーション計算結果を示す。加えてセンサとして用いる PZT 薄膜カンチレバーの電気特性として、特に重要となる、その圧電特性について述べる。

3.2.1 周波数特性

周波数特性の測定方法ならびに PZT 薄膜カンチレバーの周波数特性を示す。得られた周波数特性から、PZT 薄膜カンチレバーの Q 値を評価する。

測定方法

PZT 薄膜カンチレバーの周波数特性を測定する実験模式図を図 3.13 に示す。PZT 薄膜カンチレバーは第 3.3 節で述べる AFM のカンチレバーホルダにセットし、そのホルダにあらかじめ取り付けられている外部振動子 (dither) によって振動させる。PZT 薄膜カンチレバーの励振にはスペクトラムアナライザ (spectrum analyzer) (ESA-LI1500A : Hewlett Packard 社製) の掃引信号を利用する。また PZT 薄膜カンチレバーからの圧電信号を I-V コンバータ (図 2.21 参照) によって変換・増幅してスペクトラムアナライザに入力することで周波数特性を測定することができる。

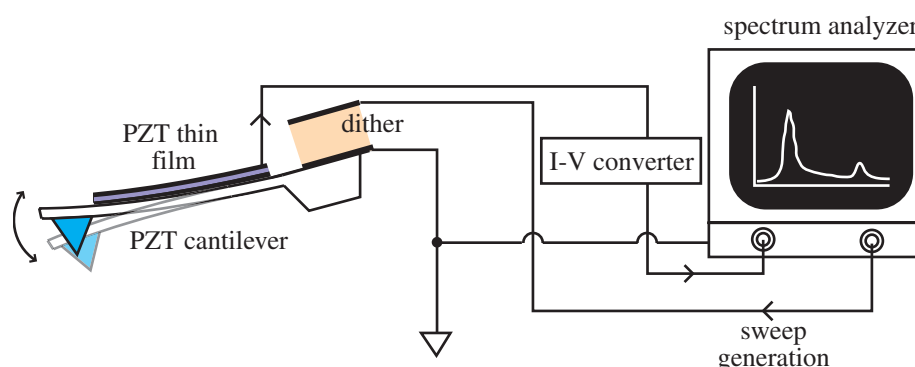


図 3.13: 周波数特性測定の実験模式図

周波数特性

図 3.14 にバネ定数 50N/m の PZT 薄膜カンチレバー、図 3.15 にバネ定数 150N/m の PZT 薄膜カンチレバーの周波数特性の測定結果を示す。周波数特性は縦軸に信号強度 (amplitude : mV) 横軸を周波数 (frequency : kHz) でプロットしたものである。

バネ定数 50N/m の PZT 薄膜カンチレバーの第 1 次の共振周波数が 50~60kHz であり、またバネ定数 150N/m の PZT 薄膜カンチレバーの第 1 次の共振周波数は 80~100kHz である。それぞれの PZT 薄膜カンチレバーは、これらの周波数範囲において第 1 次共振点を示すため、PZT 薄膜カンチレバーが安定に作製されていることを裏付けている。

ここで第 1 次の共振点のほかにピークがあるのは、測定系 (I-V コンバータ回路、PZT 薄膜カンチレバー) に含まれてしまっているキャパシタンス (capacitance) 成分によるゲインピーキング (gain peaking) である。このゲインピーキングは、PZT 薄膜カンチレバーの共振点と少しでもずれていれば、AFM 観察において問題は生じない。

Q 値評価

ダイナミックモードで動作する AFM において、カンチレバーの周波数特性を評価する際には、測定された周波数特性より Q 値を計測して評価する。Q 値の導出は共振周波数 f_r の最大値の $1/\sqrt{2}$ となる周波数を f_1 、 f_2 として

$$Q = \frac{f_r}{f_2 - f_1} \quad (3.1)$$

で算出できる。Q 値は PZT 薄膜カンチレバーを保持する具合によって若干のばらつきがあるが、式 (3.1) より 50N/m の PZT 薄膜カンチレバーで 450~650 程度、150N/m の PZT 薄膜カンチレバーで 450~700 程度の値が算出された。

また PZT 薄膜カンチレバー単体では、大気中で Q 値が 1000 程度である^[51]。PZT 薄膜カンチレバーをホルダに取り付けることで Q 値が下がってしまうが、これは PZT 薄膜カンチレバーとホルダの間で機械的な干渉によるエネルギーロス (energy loss) が起こるためと考えられる。しかし、大気中で 500~600 程度の Q 値が得られれば AFM 観察に用いる十分である。PZT 薄膜カンチレバーの周波数特性を表 3.2 にまとめる。

表 3.2: PZT 薄膜カンチレバーの周波数特性

spring constant	50 N/m	150 N/m
resonance frequency	50 ~ 60 kHz	80 ~ 100 kHz
Q-factor	450 ~ 650	450 ~ 700

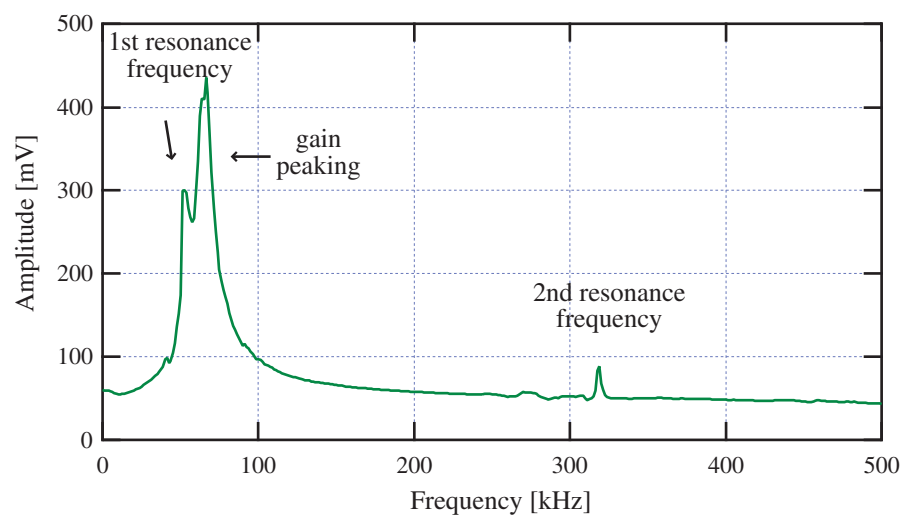


図 3.14: PZT 薄膜カンチレバー (50N/m) の周波数特性

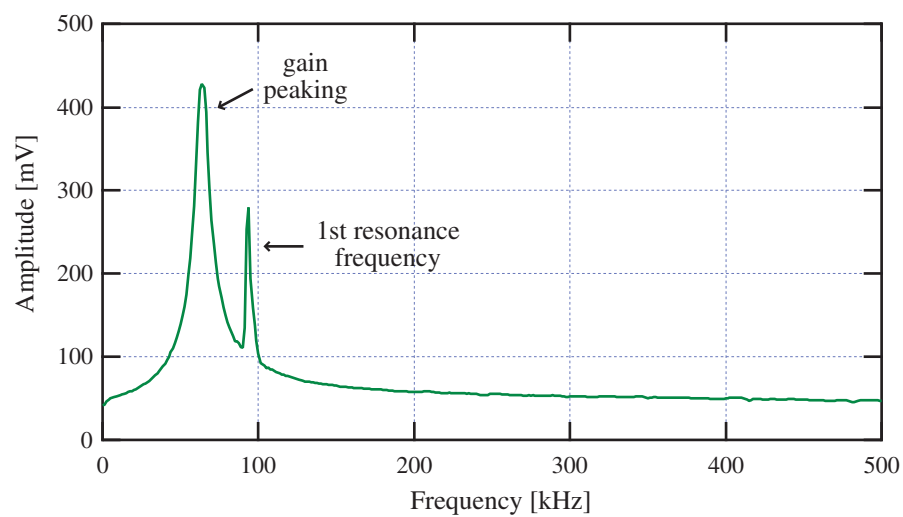


図 3.15: PZT 薄膜カンチレバー (150N/m) の周波数特性

有限要素法による共振周波数の算出

第3.1.1節ではPZT薄膜カンチレバーのSEM像により、正確なレバーの寸法を計測した。これらの計測値を元に有限要素法によるシミュレーション計算を行う^[144]。これらの計算により、PZT薄膜カンチレバーの持つ様々な共振周波数が算出できる。

さてPZT薄膜カンチレバーの構造は3.1.3節で示したように、レバーの支持体であるSiの上にPt/PZT/Ptの膜が堆積してある。PZT薄膜が800nm、電極Pt膜は200nmでありSiの厚さ(16~20 μm)に対して十分に薄いため、計算においては無視をした。

また計算に必要なパラメータ(parameter)としてはSiのヤング率 $E=130\text{GPa}$ 、密度 $\sigma=2.3\times 10^3\text{kg/m}^3$ 、ポアソン比(Poisson's ratio)⁽ⁱⁱⁱ⁾ $\nu=0.28$ であり、また SiN_x のヤング率 $E=320\text{GPa}$ 、密度 $\sigma=3.2\times 10^3\text{kg/m}^3$ 、ポアソン比 $\nu=0.28$ で計算を行った。

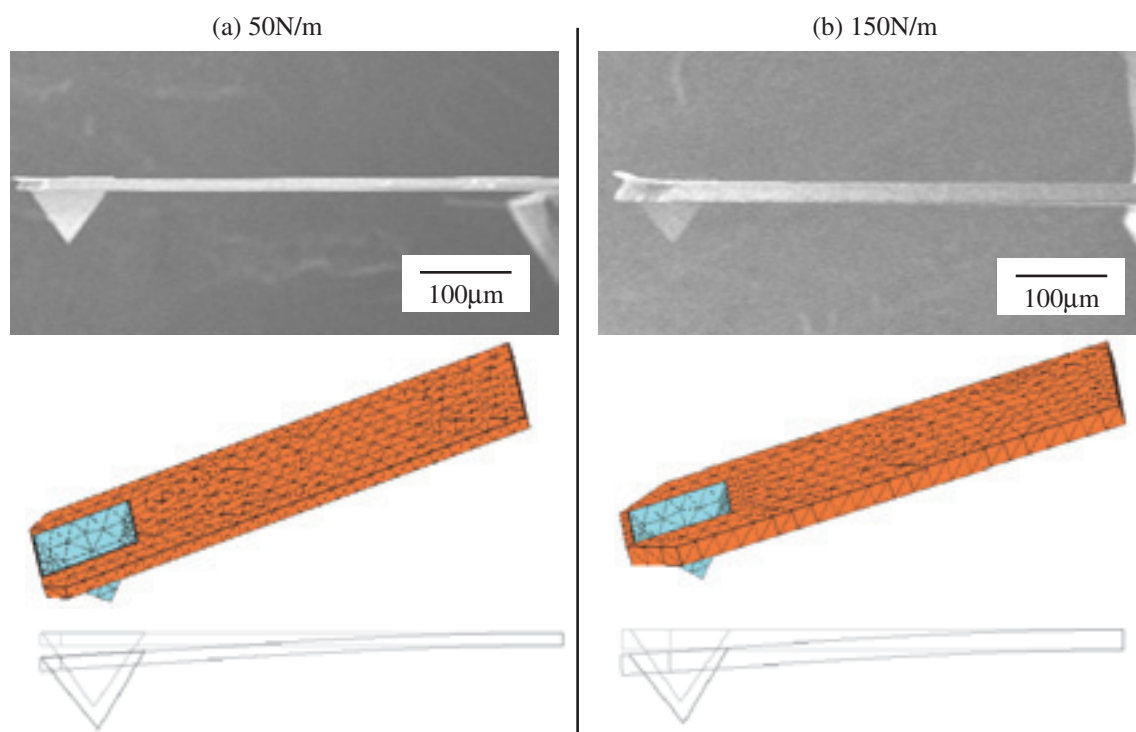


図 3.16: 有限要素法によるシミュレーション計算 (a) 50N/m (b) 150N/m

図 3.16 に PZT 薄膜カンチレバーの共振周波数のシミュレーション計算結果を示す。(a) の 50N/m の PZT 薄膜カンチレバーの第 1 次の共振点は $f_r=68\text{kHz}$ と算出され、これは図 3.14 の周波数特性と比べ良い一致を示した。また第 2 次の共振点においても良い一致を示した。同様に (b) 150N/m の PZT 薄膜カンチレバーの第 1 次の共振点は $f_r=110\text{kHz}$ と算出され、図 3.15 に示した周波数特性において良い一致を示した。

⁽ⁱⁱⁱ⁾ポアソン比(ν)とは、垂直応力によって生ずる横歪と縦歪みの比である。

3.2.2 圧電特性

PZT 薄膜カンチレバーに堆積する PZT 薄膜は、比誘電率 $\varepsilon_r = 1000$ 、誘電損失 $\tan \delta = 0.05$ とバルクの値と遜色のない値が得られており、誘電破壊強度も 1 MV/cm 以上である。この値はアクチュエータとして利用する場合に、大きな電圧を印加できることになり、結果的に大きなストローク (stroke) が得られることになり重要である。

また残留分極は $P_r = 30 \mu\text{C/cm}^2$ 、抗電界は $E_c = 120 \text{ kV/cm}$ と非常に高い強誘電性を持つ。さらに PZT 薄膜カンチレバーの圧電定数 d_{31} は、 $d_{31} = -100 \text{ pC/N}$ 程度であり、これはバルクの値と遜色のない値である。以上のことから、スパッタ成膜および 2 段階プロセス法により作製される PZT 薄膜は良質な圧電性薄膜である、と結論される^[51]。

また作製された PZT 薄膜カンチレバーを LCR メータ (42463A : Hewlett Packard 社製) により、測定条件は 100 mV 、 10 kHz のもと、電気抵抗ならびに容量、誘電損失について測定した後に SPM 観察に利用する。

結果として電気抵抗は $10 \sim 1000 \text{ k}\Omega$ 、容量は $400 \sim 600 \text{ pF}$ 、誘電損失 $\tan \delta$ は 0.05 程度であり、これらの値を大きくはずれることは少ない。PZT 薄膜カンチレバーの電気特性を表 3.3 にまとめる。

表 3.3: PZT 薄膜カンチレバーの電気特性

electric resistance (R)	10 ~ 1000 k Ω
capacitance (c)	400 ~ 600 pF
dielectric loss (δ)	0.05 ~
dielectric breaking strength	< 1MV/cm
remanent polarization (P_r)	30 $\mu\text{C/cm}^2$
coercive field (E_c)	120 kV/cm
piezoelectric constant (d_{31})	-100 pC/N

次に PZT 薄膜カンチレバーの正圧電特性を確認する。そのための実験模式図を図 3.17 に示す。PZT 薄膜カンチレバーは、先ほどと同様にホルダにセットし、備え付けの外部振動子によって共振周波数で振動させる。また加える励振電圧を変化させることで振幅を変化させ、PZT 薄膜カンチレバーからの圧電出力電圧を読み取る。

PZT 薄膜カンチレバーの励振信号は、ファンクションジェネレータ (function generator) (1910 : エヌエフ回路設計ブロック社製) を利用する。また PZT 薄膜カンチレバーからの圧電信号を第 3.2.1 節と同様に、I-V コンバータによって変換・増幅する。

その後、実行値を得るために RMS-DC 回路^(iv) (図 2.22 参照) に入力し、出力をデジタルマルチメータ (digital multimeter) (34401A : Hewlett Packard 社製) にて読み取った。

^(iv) 全波整流した後、LPF で平滑化しリップル (ripple) 分を取り除く。

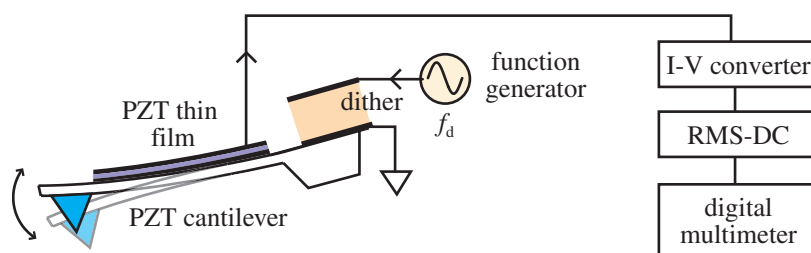


図 3.17: 正圧電特性測定の実験模式図

図 3.18 に分極処理 (poling) 前と分極処理後の PZT 薄膜カンチレバーの正圧電特性を示す。横軸は励振電圧、縦軸は PZT 薄膜カンチレバーからの圧電出力である。ここで用いた PZT 薄膜カンチレバーは、バネ定数 150 N/m のものである。また分極処理は室温で 12V (電界 : 15kV/mm) を上部電極に 1 分間印加した。

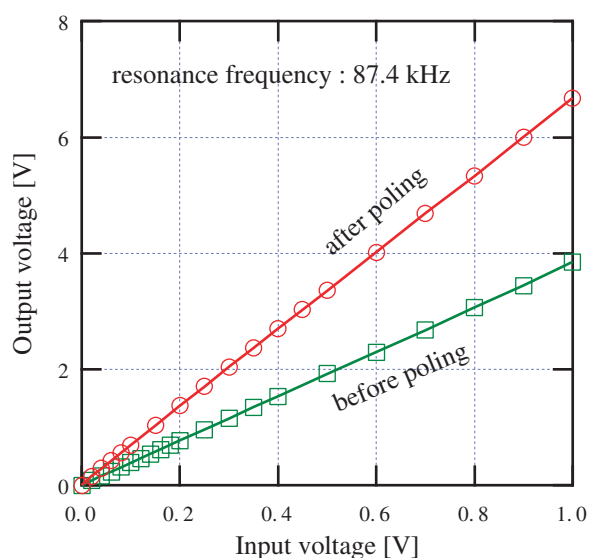


図 3.18: PZT 薄膜カンチレバーの圧電特性

PZT 薄膜カンチレバーの正圧電特性においては、図 3.18 から分かるように非常に良い直線性を示しており、サブナノメータの変位の分解能を得るに十分な出力および S/N 比である。これらのことより、PZT 薄膜カンチレバーに堆積された PZT 薄膜は優れた変位センサとして機能していることが確認できる。また分極処理前と分極処理後で、圧電特性が 2 倍程度増加していることから、分極処理の効果が認められる。

3.3 PZT 薄膜カンチレバーによる多機能SPMの基本構成

PZT 薄膜カンチレバーを用いた多機能 SPM の基本構成として、ベース (base) を成す光学顕微鏡系、微小変位検出も担う PZT 薄膜カンチレバーを含めた AFM ユニット系、走査・フィードバック制御系の 3 つの系に分けて、それぞれ述べる。

3.3.1 光学顕微鏡系

本研究装置 (AFM) は落射照明型の光学顕微鏡 (BH2-UMA : オリンパス光学工業社製) をベースに構築されている。また偏光顕微鏡として用いるために、顕微鏡の光学系に偏光フィルム (film) を偏光子 (光源側)・検光子 (観察側) として加えている。

偏光子 (polarizer) と検光子 (analyzer) を直交させた状態「直交ポーラー (crossed polar) ^(v)」にした際に、試料の光学的異方性 (複屈折) を可視化できる。これは配向ベクトルの方向が偏光子と垂直/平行な領域では、透過後の偏光状態に変化がなく暗視野となり、垂直/平行ではない領域では、入射直線偏光の偏光状態が変わるために、透過成分が出現して明視野となるからである。

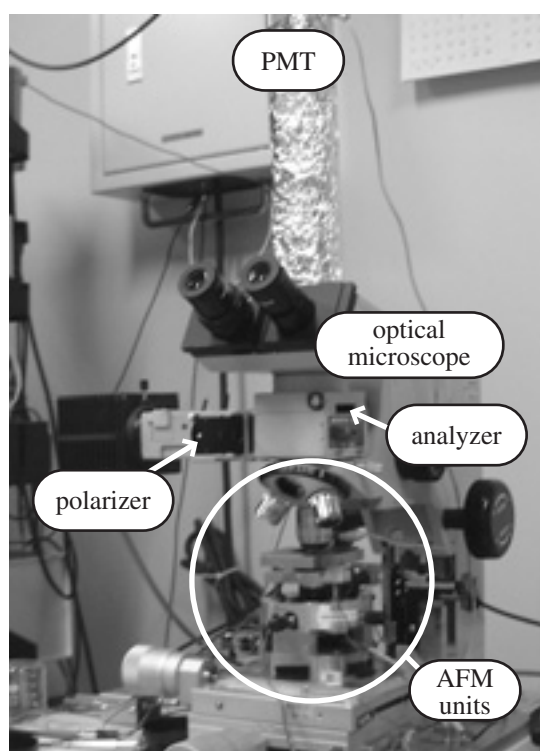


図 3.19: 偏光顕微鏡ベースの本装置

^(v) 偏光素子の名残りで、「クロスニコル (直交ニコル)」(crossed nicols) ということも多い。

3.3.2 AFMユニット系

AFMユニット系（図 3.20 参照）は、PZT 薄膜カンチレバーを保持するためのカンチレバーホルダ、試料ホルダ、 x - y 方向に走査するためのスキャナ、 z 軸粗動機構の 4 つに分けることができる。以下、各機構について説明する。

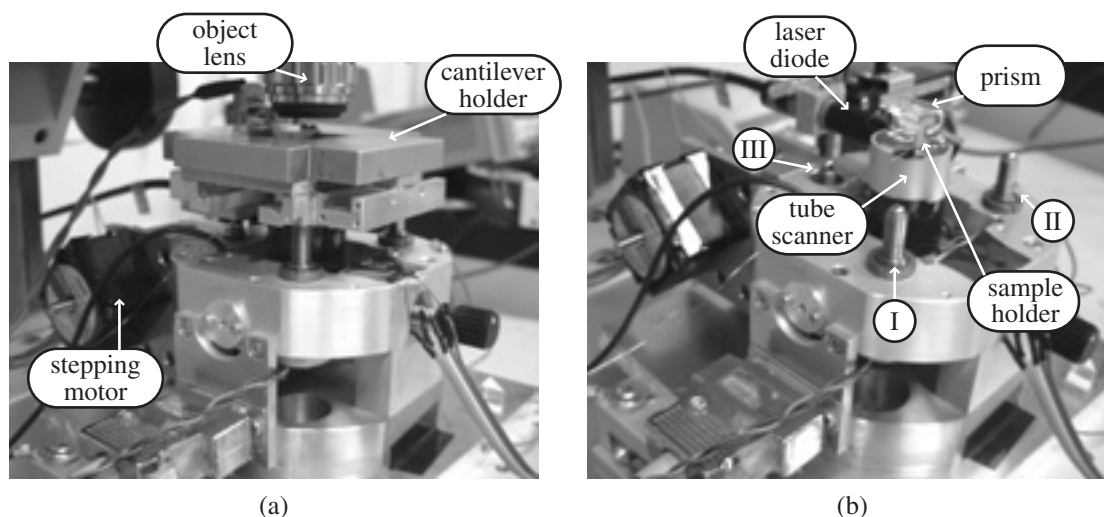


図 3.20: AFM ユニット (a) レバーホルダ有り (b) レバーホルダ無し

カンチレバーホルダ

カンチレバーホルダは、探針 - 試料間に働く力をバネの変位に変換するカンチレバーを任意の試料位置のすぐ真上で保持する。ここで、光検出などによる一般的な AFM では、カンチレバーホルダ上部に光学素子（レーザ、光検出器など）を配置する必要がある。

しかし本研究で用いる PZT 薄膜カンチレバーでは、PZT 薄膜が変位量に応じて電荷を発生し、その電荷量を電流として検出することで微小変位検出が可能（第 2 章参照）であり、複雑なアライメント機構を必要としない。これにより図 3.20 (a) にも示したように、PZT 薄膜カンチレバーの真上に対物レンズなどを配置できるため、光学顕微鏡で観察している部分を直ちに AFM 観察することが可能となる。

サンプルホルダ

図 3.21 にサンプルホルダの (a) 実物、および (b) 模式図を示す。アルミニウム (aluminum) 製のプリズムホルダに、プリズムを固定することでサンプルホルダとなる。これは第 3.4 節で述べる SNOM 観察する際に、エバネッセント光照明を実現する

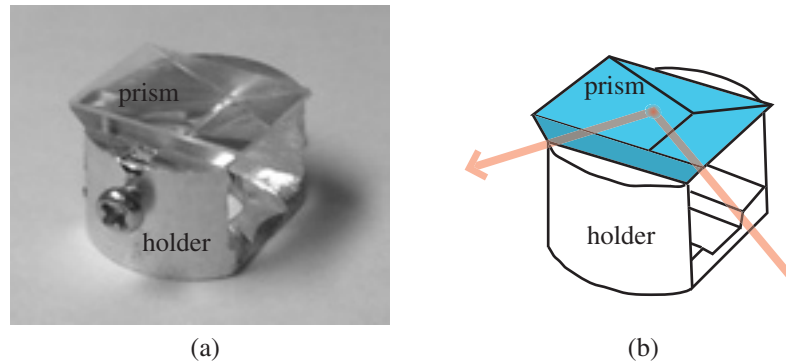


図 3.21: サンプルホルダ (a) 実物 (b) 模式図

ためであり、レーザ光がサンプル背面に、全反射条件を満たすような角度で入射する。またサンプルは SNOM 観察を行う際に、プリズムと試料との間での乱反射を防ぐためにインデックスマッチングオイル (index matching oil) を滴下する。

スキャナ

スキャナの基本体は、圧電体セラミックを用いた微動素子である。一般的には円筒形を成したチューブスキャナが用いられ、本研究も同様である。また頭頂部にはサンプルホルダが取り付けられる。

本研究で用いるチューブスキャナの設計図を図 3.22 として示す。チューブスキャナの電極サイズから走査できる範囲 (s_{x-y}) は

$$s_{x-y} = d_{31} \frac{L^2}{Dt} V \quad (3.2)$$

より見積もることができる^[100]。ここで $d_{31}=260 \text{ pm/V}$ (C_{82} 材)、 $t = (DO - DI)/2$ 、 $D = DO$ であることから、最大で $20 \mu\text{m}$ 角の走査範囲を満たしているが分かる。また、5 電極 (表面 4 極、裏面 1 極) であることからそれぞれが x 軸、y 軸となるほか z 軸はオフセット (offset) 電圧として印加することで制御できる。

z 軸粗動機構

図 3.20 の I、II、III に示したように、カンチレバーホルダは 3 点 (点、線、面) で支持されている。I、II は手動ネジで調節される。III はネジ機構を駆動するステッピングモータ (stepping motor) (PX533MH-B : ORIENTAL MOTOR 社製) によって制御される。また最小回転角度ステップ 0.30° であり、ネジ溝ピッチが 0.35 mm であることから、約 300 nm/step で粗動する。

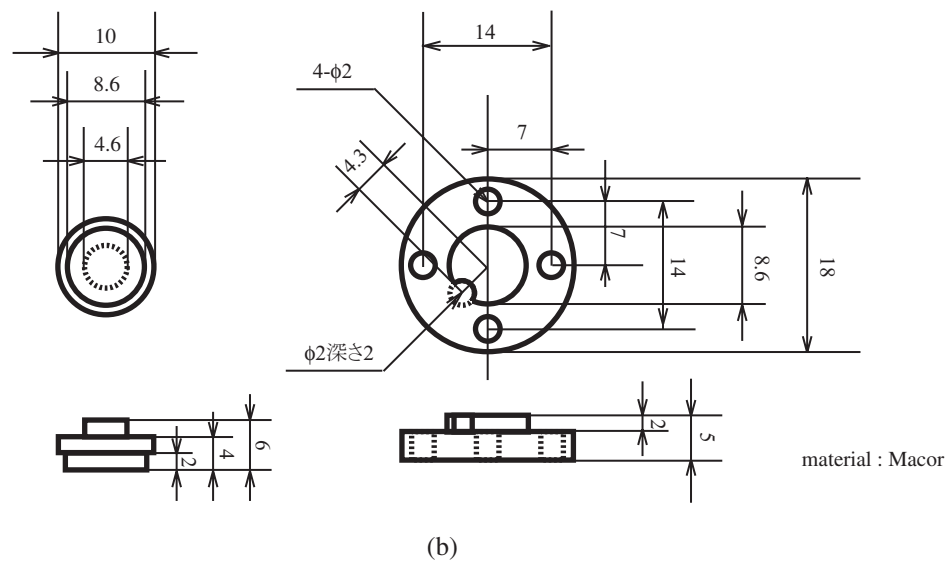
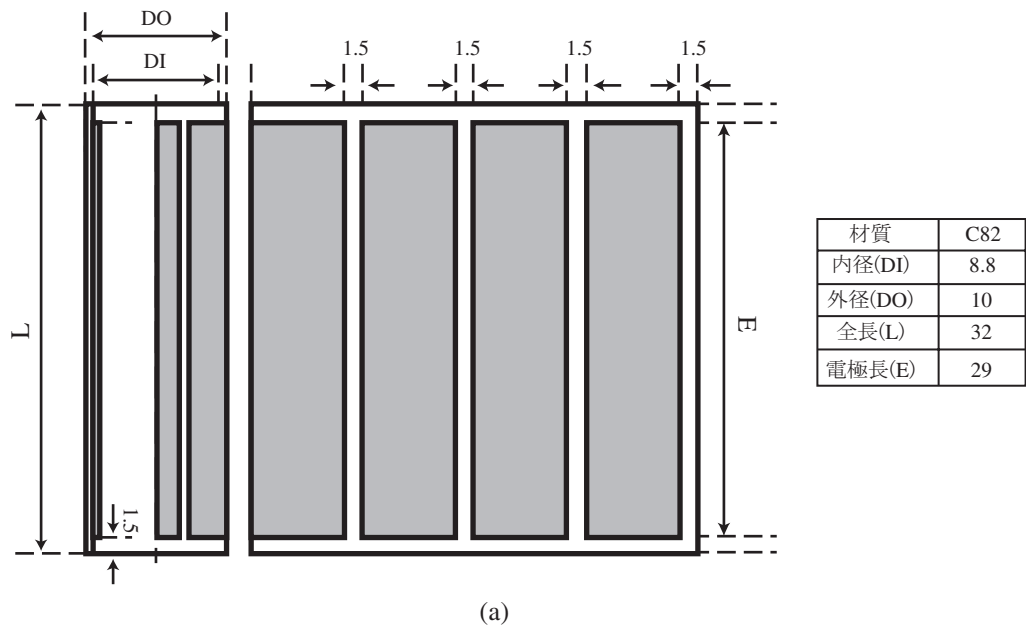


図 3.22: チューブスキャナ設計図 (a) PZT 筒型セラミック (b) 上下部

3.3.3 走査・フィードバック制御系

走査・フィードバック制御系^(vi)は、 z サーボ機構、 x - y 走査機構、 z 粗動制御機構、コンピュータによって構築されている。以下、各機構とレバー励振について説明する。

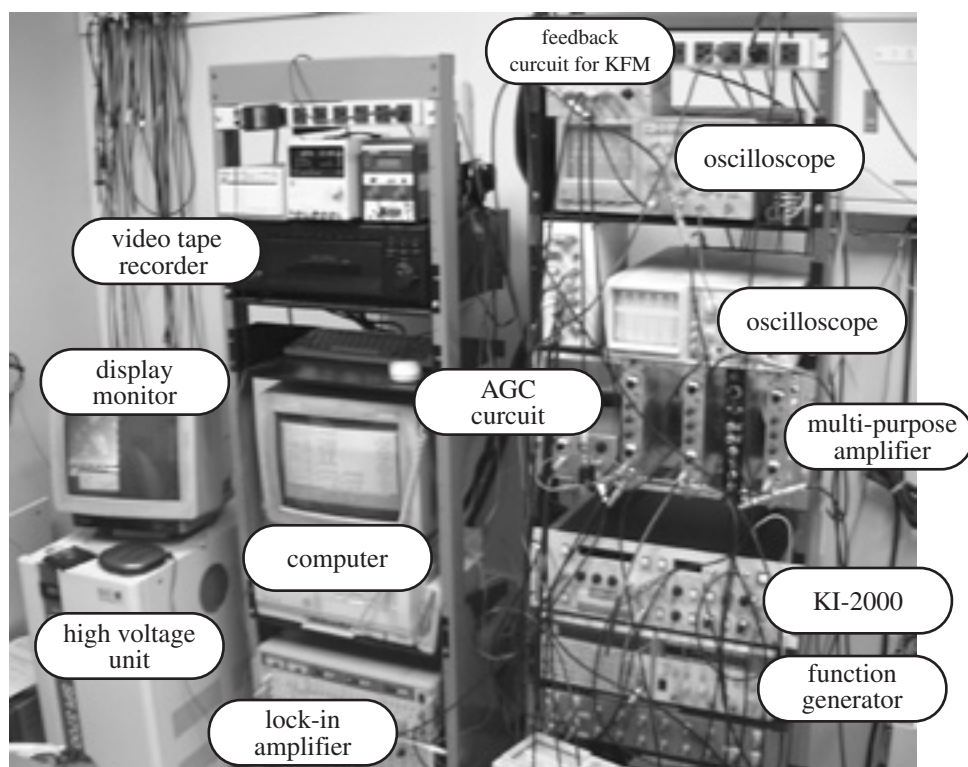


図 3.23: 走査・フィードバック制御装置

z サーボ機構

RMS-DC 回路あるいは KI-2000 により変換された変位信号は、LPF に入力され高周波ノイズが除去される。比較器では、この変位信号とソフトウェア上で設定された変位を比較し、その差分信号を PI 制御部に送る。

PI 制御部では、差分信号に比例した量 (P - Gain) および差分信号を一定時間積分した量 (I - Gain) を設定^[145]し、ソフトウェア上で設定された変位と等しくなるように位置制御する。この信号は駆動用の高圧電源を経てスキャナに供給され、スキャナを z 軸方向に伸縮させることで、カンチレバーの変位が一定になるように制御される。

^(vi)これらは基本的には、SPI3700 プローブステーション (probe station : Seiko Instrumens 社製) としてまとめられている。

また z サーボ系の応答は、試料やカンチレバーを含めたフィードバックループ (feed-back loop) 全体の応答により決まるが、電気系は数十 kHz の応答があるので、通常はカンチレバーまたはスキャナの共振周波数が上限となる。

x-y 走査機構

SPM では試料表面の三次元情報を得るために、スキャナの z 軸をサーボしながら x - y 方向に走査する。探針は設定された走査領域を最大 2^{16} 分割で移動し、一走査線あたり最大 512 個の z データを取得できる。この z データと対応する x - y 座標値が 3 次元のデータとして取り込まれる。

本研究では、特に断りがない限り 256×256 画素でデータを取得した。また x - y 走査機構は、それぞれプログラマブル (programmable) なオフセット電源を持っている。これを用いて x 軸と y 軸にそれぞれ独立のオフセットをかけ、測定中心を移動することができる。

z 粗動制御機構

AFM ユニットに組み込まれたネジ機構を駆動するステッピングモータの動作を制御する。 z 粗動部の制御は自動化されており、検出信号が初期設定値に達するか、またはソフトウェア上から強制停止させることにより自動停止する。しかしながらリミットスイッチ (limit switch) を装備していないため、作動中はオシロスコープ (oscilloscope) で検出信号を確認しながらアプローチ動作を行う必要がある。

コンピュータ

SPM の中核に位置するパーソナルコンピュータ (personal computer) として PC-486GR (EPSON 社製) を用いている。またソフトウェア (SPI3700 ver. 1.36) 上からパラメータ設定等のすべての操作を行う。基本的には、フルマウスオペレーション (full mouse operation) である。表 3.4 に測定の際の代表的な値を示す。

表 3.4: パラメータ設定値

LPF	0.5 ~ 1.5 kHz
P-Gain	0.01 ~ 0.50
I-Gain	0.10 ~ 0.50
scan speed	0.127 ~ 2.048 Hz
scan size	500 nm ~ 20 μ m

PZT 薄膜カンチレバーの励振

PZT 薄膜カンチレバーを自励発振させる矩形波 (V_d) をフーリエ級数展開すると [115]

$$V_d = \frac{4A_d}{\pi} \left(\sin \omega_r t + \frac{1}{3} \sin 3\omega_r t + \frac{1}{5} \sin 5\omega_r t + \dots \right) \quad (3.3)$$

となる。ここで ω_r は共振周波数 f_r における角周波数、 A_d は励振電圧振幅である。PZT 薄膜カンチレバーの高次の共振周波数（第 3.2.1 節）と矩形波の高調波成分が相関する場合があり、安定した励振を行うために LPF（遮断周波数 150kHz 程度）で高調波成分を除去してから、実際の PZT 薄膜カンチレバーの励振信号として用いている。

また PZT 薄膜カンチレバーを正帰還回路によって自励発振させることで、振動によるエネルギー変化を自励発振系が吸収する。つまり観察試料の急峻な高さ変化に対しての応答性が良くなる。さらに PZT 薄膜カンチレバーの振動振幅を常に一定にするために、図 3.24 に示した AGC (Automatic Gain Controller) 回路を設計・作製した。これにより、なんらかの原因で PZT 薄膜カンチレバーの振動振幅が増減した際に、励振電圧がフィードバック制御されるため安定した AFM 観察を行うことができる。

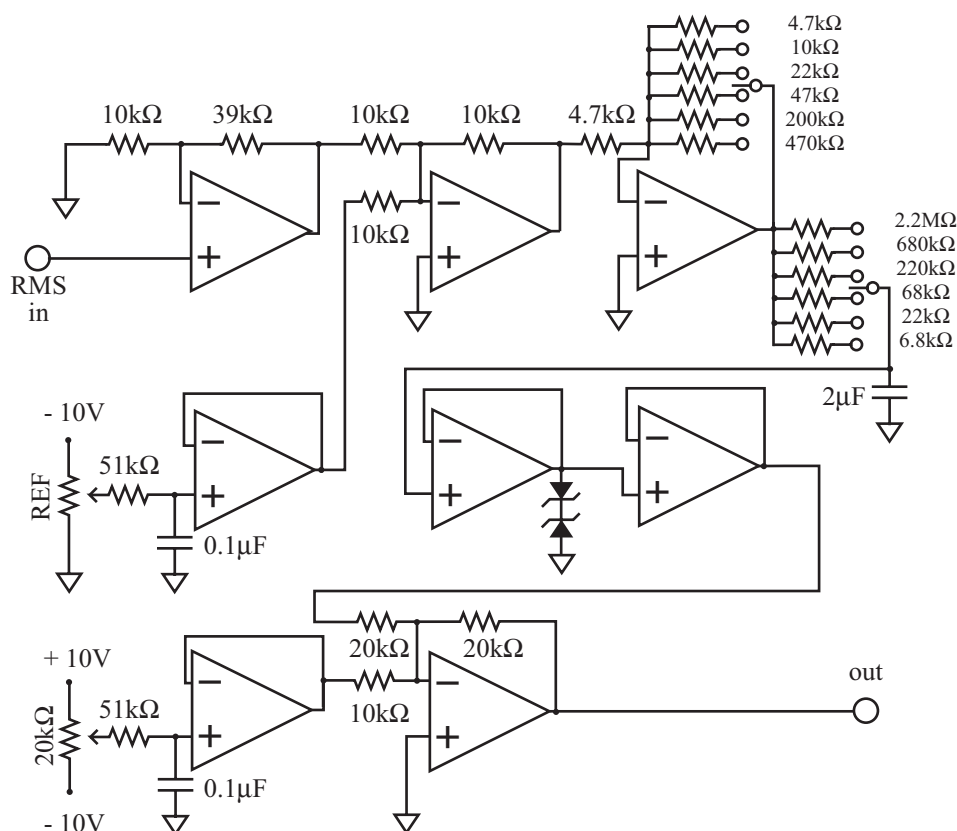


図 3.24: AGC (Automatic Gain Controller) の回路図

3.3.4 表面形状の観察

大気中において安定であり、比較的容易に入手できる単結晶基板 (Al_2O_3 、 SrTiO_3) を観察試料として用い、PZT 薄膜カンチレバーを用いた多機能 SPM の基本特性としての性能評価を行う。

単結晶基板

アニール処理によって作製される原子ステップ (step) 構造が、大気中においても安定に保たれる単結晶基板 (Al_2O_3 、 SrTiO_3) の観察を行う。以下に単結晶基板の原子ステップの作製方法について述べ、表面形状観察の結果を示す。

Al_2O_3 基板、および SrTiO_3 基板の原子ステップの作製方法は、

1. 鏡面研磨された結晶基板をアセトン (acetone) を用いて超音波洗浄を行う。
2. 大気雰囲気中でアニール温度 1100°C 、2 時間保持する。その後、自然冷却する。

の 2 工程によって、簡単に作製することができる。ここでステップ作製のための基板の超音波洗浄には、卓上型超音波洗浄器 (US-50R : Iuchi 社製) を使用している。またアニール処理には、最高到達温度が 1150°C の電気炉 (KDF-S70 : デンケン社製) を用いている。

• Al_2O_3 基板

Al_2O_3 (サファイア) の単結晶基板は、容易に購入できること、アニール処理により原子レベルで平坦な表面が作製でき、酸化物であるため大気中でも安定にステップ構造が保たれることから、標準試料として十分な条件を満たしている。

アニール温度は $1000\sim 1400^\circ\text{C}$ で、設定温度によりステップの高さを制御することが可能となる。 1000°C では、ステップの高さが 0.22nm の単原子ステップとなり、 1400°C では、10 段ほどバンチした約 2nm のステップができる^[146]。

図 3.25 にアニール処理を施したサファイア基板の表面形状像を示す。原子レベルで平坦なステップが作製されており、そのステップ高さは 0.25nm 程度である。このことから、PZT 薄膜カンチレバーに堆積されている PZT 薄膜の微小変位に対する圧電応答が非常に敏感であり、AFM のカンチレバーとして、何ら問題なく機能していることが確認できる。またステップのテラス (terrace) 幅は研磨面の (0001) 面からの傾きに依存する。

- SrTiO₃ 基板

SrTiO₃ 単結晶基板は、サファイア基板と同様にアニール処理によって、原子レベルで平坦な基板が容易に作製でき、酸化物であるため大気中でもステップ構造が安定に保たれるため、表面形状像の評価基準として用いられることも多い^[147]。

図 3.26 にアニール処理を施した SrTiO₃ 基板の表面形状像を示す。原子レベルで平坦なステップ構造が確認できる。またサファイア基板と同様に、ステップのテラス幅は基板面の (001) 面からの傾きに依存する。さらに広い幅のテラスが TiO₂ 層であり、狭い幅のテラスが SrO 層であることが分かっている^{[148],[149]}。以上のことから、PZT 薄膜カンチレバーが AFM のカンチレバーとして、何ら問題なく機能していることが裏付けられた。

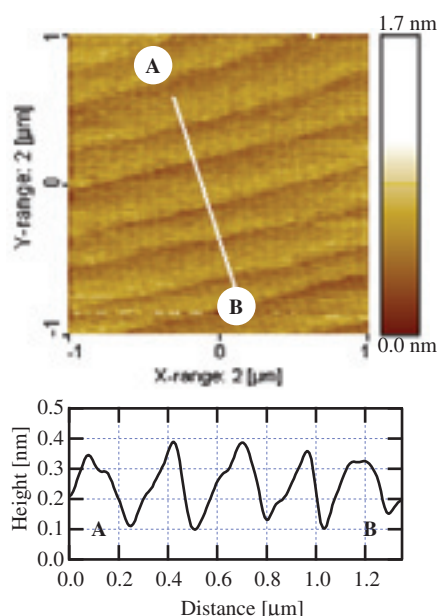


図 3.25: Al₂O₃ 基板の観察結果

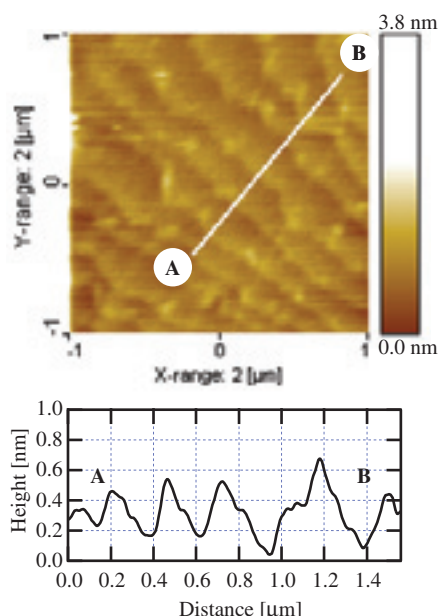


図 3.26: SrTiO₃ 基板の観察結果

3.3.5 表面形状の分解能

PZT 薄膜カンチレバーを用いた多機能 SPM の表面形状の分解能について述べる。まずは一般的な AFM による空間分解能 (垂直分解能、水平分解能) について述べ、ダイナミックモードで動作する AFM (調和振動系) の熱雑音による力検出分解能を考察する。

垂直分解能

表面形状の観察における垂直分解能 (δZ) は、測定量 A の信号 S と雑音 N の比を $S/N \equiv r$ より、 $r = A/\delta A$ となり、測定量の変化 $\delta A = A/r$ が検出が可能である。 δA は最小検出量、すなわち測定量のノイズレベルである。また、AFM の測定量 A が $A \propto \exp(-Z/L)$ 探針 - 試料表面間の距離 Z に指数関数的に依存する、と仮定する。ここで L は測定量 A の減衰距離である。この場合に微小変化 δA に対応する距離 Z は、

$$\frac{A - \delta A}{A} = \exp\left(-\frac{\delta Z}{L}\right) \simeq 1 - \frac{\delta Z}{L} \quad \left(\frac{\delta Z}{L} \ll 1\right) \quad (3.4)$$

となる。したがって、 $\delta A/A \simeq \delta Z/L \simeq 1/r$ より垂直分解能は

$$\delta Z \simeq \frac{L}{r} \quad (3.5)$$

となる。このように AFM による表面形状観察では、減衰量 L と信号雑音比 r で垂直分解能が決まる。

水平分解能

表面形状観察における水平分解能 (δX) は、垂直分解能に支配される。すなわち水平位置のぼけで、水平分解能 δX を近似的に定義できる^[114]。ここで図 3.27 に示すように、探針の曲率半径 R が探針 - 試料表面の距離 Z よりも十分大きい $R \gg Z$ を満たす 1 次元モデル、および十分小さい $R \ll Z$ を満たす 1 次元モデルを考える。

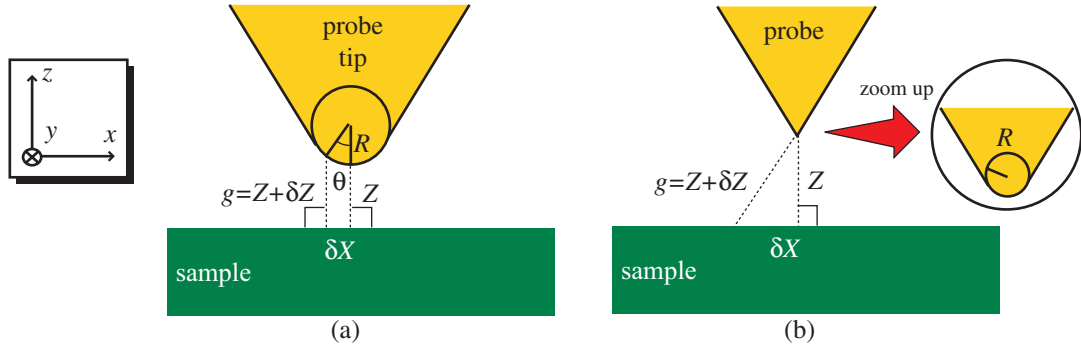


図 3.27: 水平分解能についての 1 次元モデル (a) $R \gg Z$ の場合 (b) $R \ll Z$ の場合

$R \gg Z$ を満たす 1 次元モデルの場合 (図 3.27 (a) 参照) 最大位置ずれ δX は探針と試料表面の距離誤差、すなわち $g \simeq Z + \delta Z$ を与える垂直分解能 δZ で、近似的に決まり、 $\delta X = R \sin \theta$ と $\delta Z = R(1 - \cos \theta)$ より、水平分解能は、以下のように表される。

$$\delta X \simeq \sqrt{2R \times \delta Z} \quad (3.6)$$

一方、 $R \ll Z$ を満たす 1 次元モデルの場合 (図 3.27 (b) 参照) 最大位置ずれ δX は探針と試料表面の距離誤差、すなわち $g \simeq Z + \delta Z$ を与える垂直分解能 δZ で近似的に決まり、 $\delta X = \sqrt{g^2 - Z^2}$ より、水平分解能は、以下のように表される。

$$\delta X \simeq \sqrt{2Z \times \delta Z} \quad (3.7)$$

ただし探針の平均曲率半径よりも、実際には探針先端は滑らかではなく大小様々な突起があり、一番先端の原子 1 個が測定量に寄与するために、実効的曲率半径は原子の半径 $R \simeq 0.1\text{nm}$ 程度となり、原子分解能が得られる。それでも平均的曲率半径 R_0 が小さい方が、探針先端に 1 個の原子が飛び出している可能性が高くなり、またバックグラウンドの原子による寄与も減るため、原子分解能が得られる可能性は大きくなる。

調和振動系の熱雑音による力検出分解能

AFM による表面形状像の実際の分解能は式 (3.5) ~ 式 (3.7) に示したように、測定系全体で発生する雑音が重要となる^[114]。ここで測定系全体を完全に把握するのは難しいが、熱雑音によって分解能が支配される場合を考える。

温度 T の熱平衡環境下にある調和振動系の熱雑音による振動は、環境によるランダム (random) な揺動力 $R(t)$ を外力とする調和振動計の運動方程式によって

$$\ddot{x}(t) + \gamma \dot{x}(t) + \omega_0^2 x(t) = \frac{1}{m} R(t) \quad (3.8)$$

と記述される。 $R(t)$ がホワイトスペクトルを持つと仮定すると、自己相関関数は

$$\langle R(t)R(t+\tau) \rangle = I_R \delta(\tau) \quad (3.9)$$

となる。ここで I_R は定数で、 $\delta(\tau)$ は Dirac のデルタ (delta) 関数である。運動方程式は $x(t)$ 、 $R(t)$ のフーリエ変換を $X(\omega)$ 、 $R(\omega)$ とすると

$$(-\omega^2 - i\gamma\omega + \omega_0^2)X(\omega) = \frac{1}{m}R(\omega) \quad (3.10)$$

と書き換えられ、以下のように表される。

$$X(\omega) = \frac{1}{m} \frac{R(\omega)}{-\omega^2 - i\gamma\omega + \omega_0^2} \quad (3.11)$$

また $X(\omega)$ のパワースペクトル $I_X(\omega) (= |X(\omega)|^2) \text{N}^2/\text{Hz}$ は以下ようになる。

$$I_X(\omega) = \frac{1}{(-\omega^2 + \omega_0^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \frac{I_R(\omega)}{m^2} \quad (3.12)$$

これより $x(t)$ の自己相関関数 $\phi_x(\tau)$ は、

$$\begin{aligned}\phi_x(\tau) &= \frac{1}{2\pi} \frac{I_R}{m^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{i\omega\tau}}{(-\omega^2 + \omega_0^2) + \gamma^2\omega^2} d\omega \\ &= \frac{I_R}{2m^2\gamma\omega_0^2} \left(\cos \omega'\tau + \frac{\gamma}{2\sqrt{(\omega_0^2 - \gamma^2/4)}} \sin \omega'\tau \right) e^{-\frac{\gamma\tau}{2}}\end{aligned}\quad (3.13)$$

と表される。これより振動振幅 $x(t)$ の 2 乗平均は

$$\phi_X(0) = \langle x(t)^2 \rangle = \frac{I_R}{2m^2\gamma\omega_0^2} \quad (3.14)$$

となるが、ここでエネルギー等分配則

$$m\omega_0^2 \langle x(t)^2 \rangle = k_B T \quad (3.15)$$

から、 I_R を温度 T 、振動系のパラメータ k 、 ω_0 、 Q を用いて

$$I_R = \frac{2m^2\gamma\omega_0^2 k_B T}{m\omega_0^2} = 2m\gamma k_B T = \frac{2k\omega_0 k_B T}{\omega_0^2 Q} = \frac{2k k_B T}{\omega_0 Q} \quad (3.16)$$

と表すことができる。これは熱雑音によるパワースペクトルであり、最小検出力 F_{min} はこれにより制限されるため、同時に定義されることになる。すなわち検出周波数帯域 B とすると式 (3.16) において、周波数変域が負側を含むことから $2B$ を乗じることには注意すれば

$$F_{min} = \sqrt{\frac{4k k_B T B}{\omega_0 Q}} \quad (3.17)$$

となる。共振周波数 ω_0 における $x(t)$ のパワースペクトル m^2/Hz は

$$I_X(\omega_0) = \frac{I_R}{m\gamma^2\omega_0^2} = \frac{2m\gamma k_B T}{m\gamma^2\omega_0^2} = \frac{2k_B T}{m\omega_0^2\gamma} = \frac{2Q k_B T}{k\omega_0} \quad (3.18)$$

となり、熱雑音による共振周波数近傍の周波数帯域 B の振動変位の揺らぎは

$$\langle x^2 \rangle_{\Delta f=B} = \sqrt{\frac{4Q k_B T B}{k\omega_0}} \quad (3.19)$$

となる。

一方、測定対象である相互作用力 $F(z)$ が、周波数 ω_m で変調されているとする。

$$F(t) = F_0 \cos \omega_m t \quad (3.20)$$

このときのパワースペクトル $I_F(\omega)$ は、 $F(t)$ の自己相関関数 $\phi_F(\tau)$ が

$$\phi_F(\tau) = \lim_{\omega_m \rightarrow 0} \frac{2\pi}{\omega_m} \int_{-\frac{\pi}{\omega_m}}^{\frac{\pi}{\omega_m}} F_0^2 \cos \omega_m t \cos \omega_m (t + \tau) dt = \frac{F_0^2}{2} \cos \omega_m \tau \quad (3.21)$$

となることから、

$$I_F(\omega) = \frac{\pi}{2} F_0^2 (\delta(\omega + \omega_m) + \delta(\omega - \omega_m)) \quad (3.22)$$

と表される。 $\omega = \pm\omega_m$ 近傍の信号パワー（周波数帯域 $=2B$ ）は

$$I_F 2B = \frac{F_0^2}{2} \quad (3.23)$$

となる。ここで実際に観測される変位の S/N 比について考察する。相互作用力による変位応答のパワースペクトルを $I_X^F(\omega)$ とすると

$$I_X^F(\omega) = \frac{1}{(-\omega^2 + \omega_0^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \frac{I_F(\omega)}{m^2} \quad (3.24)$$

となる。これまで考察してきたように熱揺動力による変位応答のパワースペクトルは

$$I_X^N(\omega) = \frac{1}{(-\omega^2 + \omega_0^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \frac{I_R(\omega)}{m^2} \quad (3.25)$$

で与えられる。変調周波数 f_m ($f_m = \omega_m/2\pi$) 近傍の周波数帯域 B の変位信号の S/N 比は

$$S/N = \sqrt{\frac{I_X^F(\omega_m) 2B}{I_X^N(\omega_m) 2B}} \quad (3.26)$$

により定義されるために式 (3.24)、式 (3.25) により求められる S/N 比は

$$S/N = F_0 \sqrt{\frac{\omega_0 Q}{8k k_B T B}} \quad (3.27)$$

となる。

ここで現実の PZT 薄膜カンチレバーを用いた際の実験条件 ($f_r=55\text{kHz}$ 、 $k=50\text{N/m}$ 、 $Q=500$ 、 $B=1\text{kHz}$ 、 $S/N=1$ 、大気中) より、検出可能な最小の力は $F_0=3.10\text{pN}$ と算出される。

また真空中での光てこ法による観察では、原子分解能^{[105],[108]} が達成されており、その代表的な実験条件 ($f_r=300\text{kHz}$ 、 $k=40\text{N/m}$ 、 $Q=30000$ 、 $B=1\text{kHz}$ 、 $S/N=1$) より、検出可能な最小の力は $F_0=0.15\text{pN}$ となる。これは PZT 薄膜カンチレバーと比較して、約 20 倍感度良く検出されていることを示している。

しかし、これまでの最小雑音をカンチレバー振動の熱雑音としているが、共振周波数域以外での熱雑音では、通常の実験条件では大変小さな値 (変位換算 $10^{-16}\text{m}/\sqrt{\text{Hz}}$)^[150] となる。そのためむしろ他の測定系の雑音 (通常 $\sim 10^{-12}\text{m}/\sqrt{\text{Hz}}$) で決まるのである^[114]。

以上のことから、PZT 薄膜カンチレバーでは、変位センサとなる PZT 薄膜の変位検出感度の向上ならびに測定系の改善、カンチレバーの構造最適化などによって、原子分解能を達成することが今後の課題である。

3.4 PZT 薄膜カンチレバーを用いた SNOM の基本特性

ここではナノスケールでの光学特性評価を実現する SNOM の原理、SNOM としての装置構成、PZT 薄膜カンチレバーの透過光の偏光特性、エバネッセント光の距離依存性について述べ、PZT 薄膜カンチレバーを用いた多機能 SPM による散乱型 SNOM として動作を確認し、実際の分解能について考察する。

3.4.1 装置構成

本研究では、光の波長の回折限界を超えた局所的な光学特性を評価するために、PZT 薄膜カンチレバーを用いた多機能 SPM を散乱型の SNOM として利用する。図 3.28 に SNOM としての原理模式図を示す。

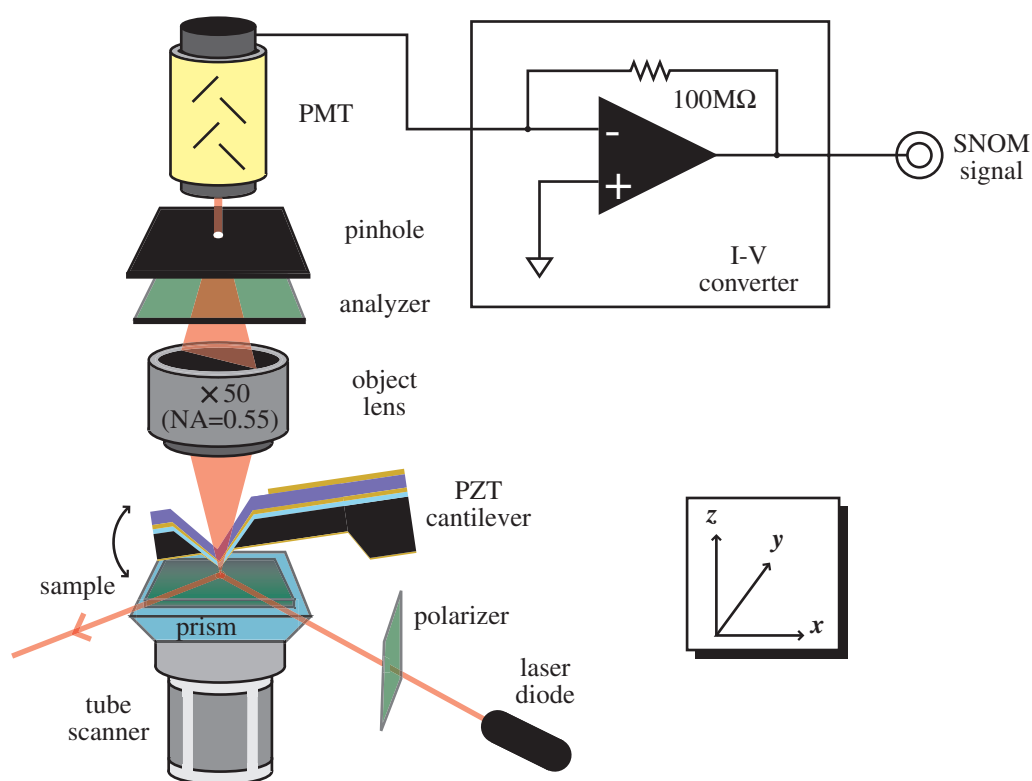


図 3.28: PZT 薄膜カンチレバーを用いた SNOM の原理模式図

散乱型 SNOM では、弱くない背景光があると近接場光のみを散乱して検出することが困難となり、SNOM 信号の S/N 比が悪くなる。そこでエバネッセント光照明により、プローブによって散乱された光だけを検出して感度の良い測定を行う^[120]。またプリズム表面上を比較的広い範囲にわたって一様に照明されるので、生体分子など動きを観察する際には好都合である^[151]。

実際のエバネッセント光照明には、試料表面で全反射条件を満たすように、試料背面からレーザ光を入射する。レーザ光はレーザダイオード (LDP-6530MA : NEOARK 社製) を用いている。またレーザ光の定格出力で 10mW であるが、パワーメータ (power meter) (TQ8210 : ADVANTEST 社製) で測定すると約 8mW である。レーザ光の波長は 650nm であり、コリメータレンズ (collimator lens) により集光されたレーザスポット (laser spot) は、試料表面上では約 $200\mu\text{m}$ である。

試料表面に発生しているエバネッセント光は、PZT 薄膜カンチレバー探針により散乱され、伝搬光となってカンチレバー探針を透過する (第 3.4.3 節参照)。この光をカンチレバー上部の光学顕微鏡の対物レンズ ($\times 50$ 、 $\text{NA}=0.5$) により集光してピンホール (pinhole) 上に結像させる。ピンホールは直径 $400\mu\text{m}$ のものを使用した。ピンホールと PZT 薄膜カンチレバー先端との位置合わせをし、ピンホールを通過した光だけを光電子倍增管 (photomultiplier ; PMT) (R1463 : 浜松ホトニクス社製) で検出する。

このようなコンフォーカル (confocal) 構成にすると、焦点が合っている部分の光だけがピンホールを通過し、平面方向だけでなく z 方向にも空間フィルタをかけたことになり S/N 比を改善することができる^[152]。

また 50 倍の対物レンズ、および直径 $400\mu\text{m}$ のピンホールを使用した場合、ピンホールを通過する光は探針先端部の約 $20\mu\text{m}$ の領域で散乱された光に相当する。PMT の出力は I-V コンバータ (10^8 倍) によって変換・増幅され、SPI3700 プローブステーションに入力して、形状像と同時に画像化することで SNOM 像を得ることができる。

図 3.29 に、FM 検出による PZT 薄膜カンチレバーを用いた多機能 SPM を散乱型 SNOM として動作させるための装置構成を示す。光学顕微鏡ベースの AFM であるため、光学顕微鏡で観察している部分における高分解能の表面形状像が得られるのと同時に、光の回折限界を超えた光学像が得られるのが大きな特徴である。

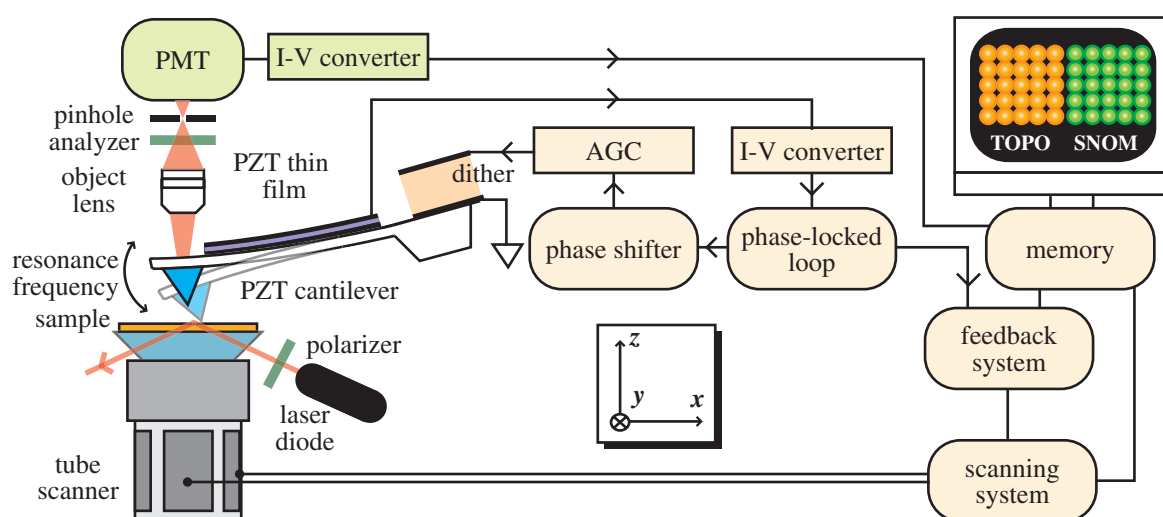


図 3.29: PZT 薄膜カンチレバーを用いた SNOM としての装置構成

3.4.2 距離依存特性

PZT 薄膜カンチレバーの探針先端（プローブ）がエバネッセント光照明された試料表面に接近することで、プローブ側に分極が励起され、これによりプローブが光を再放射（散乱）する^(vii)。ここでは、その探針先端を透過してくる散乱光（エバネッセント光強度）の距離依存特性について述べる。

PZT 薄膜カンチレバーの探針先端が試料に接近する前・後の模式図ならびに光学顕微鏡像を図 3.30 として示す。図 3.30 (b) で確認される探針先端によって散乱された光を対物レンズで集光して検出する。

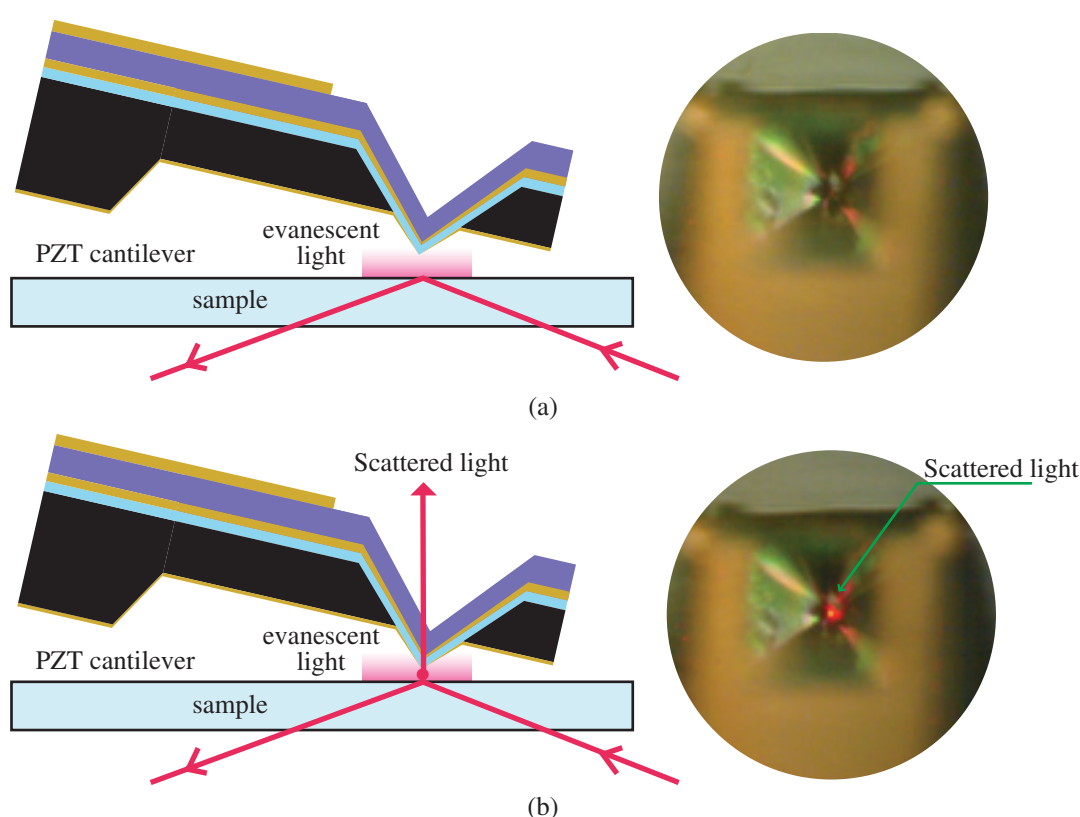


図 3.30: PZT 薄膜カンチレバーからの透過光 (a) 接近前 (b) 接近後

PZT 薄膜カンチレバーによって散乱され、PZT 薄膜カンチレバーを透過してくる光が、エバネッセント光照明により、探針によって伝搬光に変換されているのを確認するために、光強度の試料 - 探針間の距離依存性を測定する。

^(vii)Mie-Rayleigh の散乱理論に基づくものである。波長に比べて大きさが無視できない粒子による散乱を Mie 散乱、大きさが波長の約 $1/10$ 以下の粒子による散乱を Rayleigh 散乱という。入射光の電場の作用により、双極子モーメントが誘起されることで散乱光強度が計算される^[120]。

測定に際しては、フォースカーブ (force curve) 測定モードを利用する。通常のフォースカーブ測定モードは、フィードバック制御の掛からない状態で、チューブスキナを縮めることで探針 - 試料間距離を大きく (探針先端は一旦、試料表面から離れる) し、徐々にチューブスキナを設定値まで伸ばしていく間 (探針先端と試料表面は近づき、やがて接触する) に、カンチレバーに働く力をその変位量から求める。

ただしフォースカーブ測定時に装置 (SPI3700) の仕様により、PMT からの SNOM 信号を同時に取り込むことができない。そのため SNOM 信号を A/D コンバータ (DAS-1800ST-DA : Keithley Instruments 製) に取り込み、データを取得した。

図 3.31 にエバネッセント光強度の距離依存特性を示す。横軸は探針先端と試料間の距離、縦軸は PMT (400V 加速時) の出力を対数プロットしたものであり、エバネッセント光強度の距離依存性として、探針と試料間が離れることで指数関数的に光強度が減少している。このことから、本研究装置はエバネッセント光照明による散乱型 SNOM として動作していることが確認できる。

また入射レーザー光の波長は 650nm であるため、減衰定数の理論値は 130nm である (付録 A 参照)。図 3.31 より減衰定数 (e^{-1} となる点) は、200nm 程度であり若干の誤差が見られる。

このような実測値と理論値との誤差は、レーザー光の入射角度が厳密に 45° ではないことが考えられる。そのため、図 3.32 にレーザーの入射角度を変化させた際のエバネッセント光強度の距離依存特性の理論値を示す。図 3.32 より、測定時に入射角度が 42.5° 程度になっており、減衰定数の実測値と理論値に相違が生じていると思われる。

3.4.3 散乱透過光の偏光特性

PZT 薄膜カンチレバーの探針先端で、近接場光が散乱光に変換され、この散乱光を検出することで SNOM 像が取得できる。しかしながら PZT 薄膜カンチレバーを透過してくる散乱光は、透過する際に探針先端を形成する SiN_x 膜や PZT 膜によって偏光特性が変わってしまう可能性がある。

そのため第 3.1.2 節で述べたように、FIB 装置にて PZT 薄膜カンチレバーの先端を加工 (図 3.33 参照) して、 SiN_x 膜および PZT 膜を透過してくる散乱光と、透過することなく検出される散乱光の偏光特性を比較することで、PZT 薄膜カンチレバーの透過光の偏光特性を評価する。図 3.34 は、プリズム上での PZT 薄膜カンチレバーの偏光特性の評価の測定系構成模式図である。

p 偏光入射時の透過散乱光の偏光特性を図 3.35 に示す。PZT 薄膜カンチレバーの探針先端部分の加工無し、加工有り共に 90° に極小点が現れている。p 偏光入射時は、電界ベクトルを境界面で垂直成分 (z 方向) と水平成分 ($-x$ 方向) に分解できる (図 3.37 参照)。そのため境界面での全反射は、入射光の進行方向に平行な電界成分があるために平行な 0° 方向で極大、垂直な 90° 方向で極小となると考えられる。

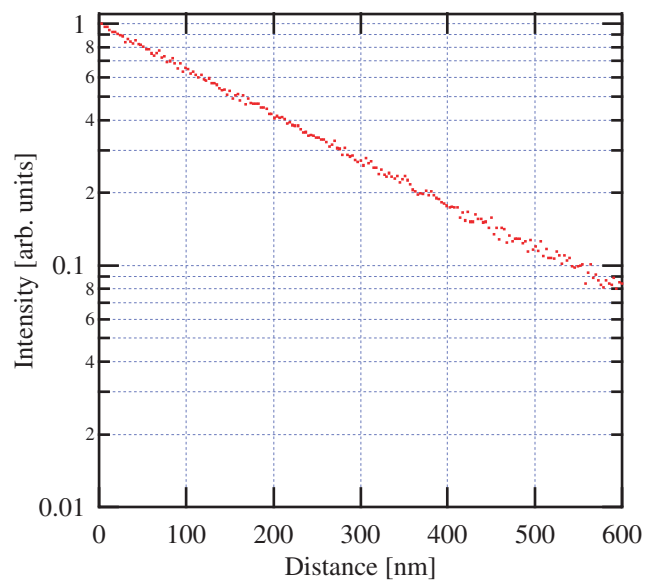


図 3.31: エバネッセント光強度の距離依存特性

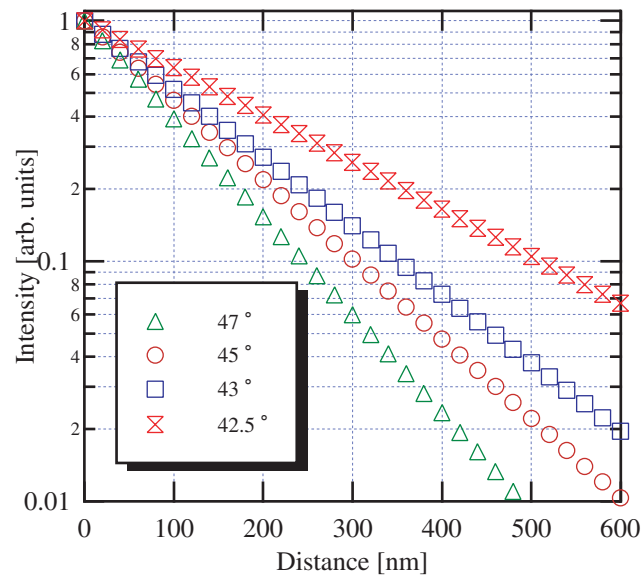


図 3.32: 入射角度を変化させたエバネッセント光強度の距離依存特性（理論値）

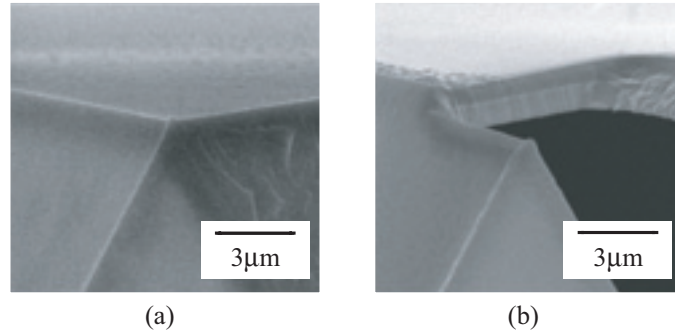


図 3.33: PZT 薄膜カンチレバーの探針先端 SEM 像 (a) 加工無し (b) 加工有り

次に s 偏光入射時の透過散乱光の偏光特性を図 3.36 に示す。PZT 薄膜カンチレバーの探針先端部分の加工無し、加工有りの共に 45° に極小点、 135° に極大点が現れている。これは PZT 薄膜カンチレバーのピラミッド形探針の稜線部分に相当しているため、ピラミッド形探針の稜線が導波路的な作用を及ぼしていると考えられる。

結果として図 3.36、図 3.35 において「加工無し」と「加工有り」の PZT 薄膜カンチレバーにおける偏光特性に大きな相違はない。そのため、PZT 薄膜カンチレバーを透過する散乱光は、PZT 薄膜や SiN_x 膜によって偏光されることはない、と結論づける。以下の SNOM 観察は特に断りがない限りは、加工を施していない PZT 薄膜カンチレバーによるものである。

最後に p 偏光入射時のプリズム上で、PZT 薄膜カンチレバーの偏光特性を測定した際の表面形状ならびに SNOM 像の観察結果を図 3.38 に示す。SNOM 像観察の際には、検光子をそれぞれ 0° 、 90° に変化させている。

同様に s 偏光入射時のプリズム上で、PZT 薄膜カンチレバーの偏光特性を測定した際の表面形状ならびに SNOM 像の観察結果を図 3.39 に示す。SNOM 像観察の際には、検光子をそれぞれ 0° 、 90° に変化させている。

s 偏光入射時の散乱透過光強度が、p 偏光入射時に比べて弱いことが図 3.39、図 3.38 の SNOM 像の信号強度から確認できる。これは SiN_x ピラミッド形探針を持つカンチレバーを散乱型 SNOM 探針として用いた研究でも、同様のことが報告されている^[153]。

またエバネッセント光の z 方向の電界成分が、探針との相互作用においては重要となることが知られており^[154]、FDTD (Finite-Differential Time-Domain) 法^(viii)による解析で、p 偏光を入射したときに探針先端で電界強度の増強が確認されている^{[155],[156]}。

これらのことは、探針先端がある程度の丸み (曲率半径 R_0) を持っていることで、s 偏光よりも p 偏光の方が探針と相互作用を起こしやすく、その結果として光強度が大きくなると考えられる。

(viii) Maxwell 方程式を差分化し、それを時間領域で解く。

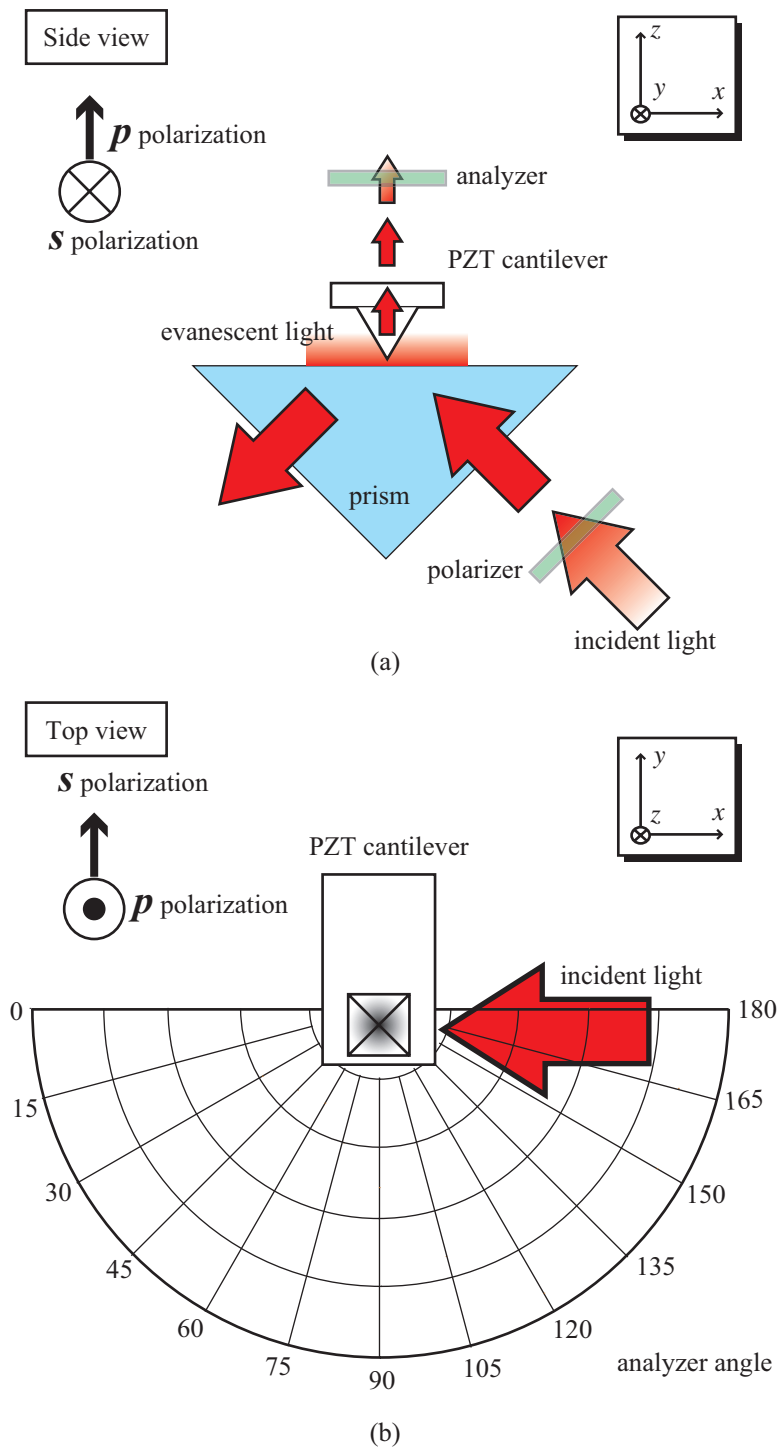


図 3.34: カンチレバーと偏光子・検光子の相関 (a) 側面図 (b) 平面図

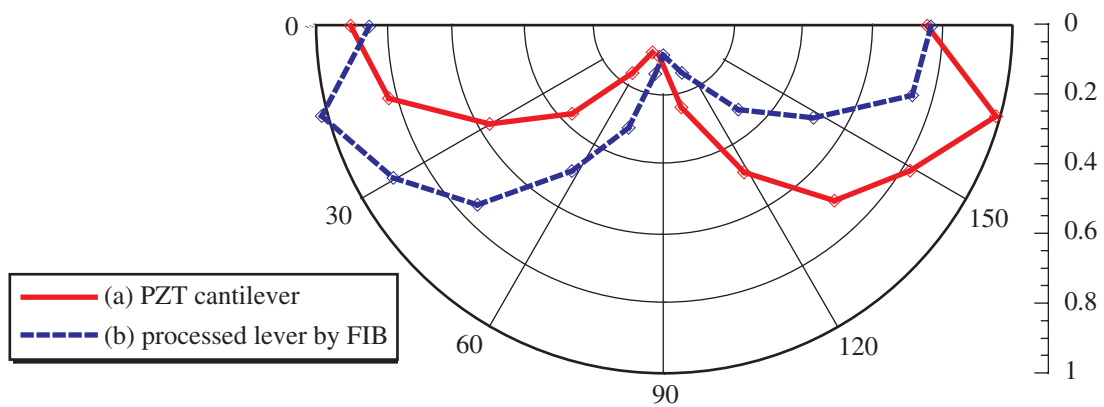


図 3.35: p 偏光時の偏光特性

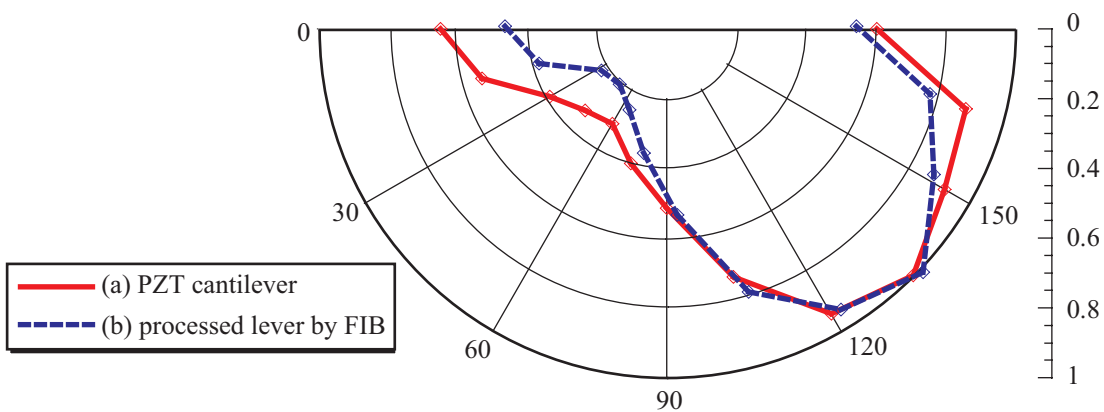


図 3.36: s 偏光時の偏光特性

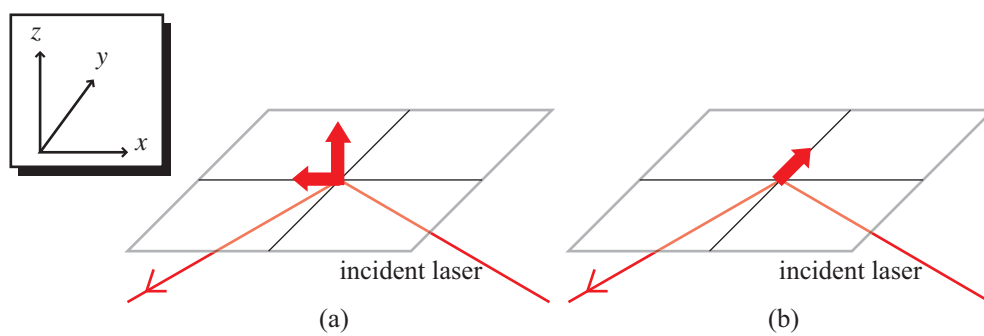


図 3.37: 境界面での偏光成分 (a) p 偏光 (b) s 偏光

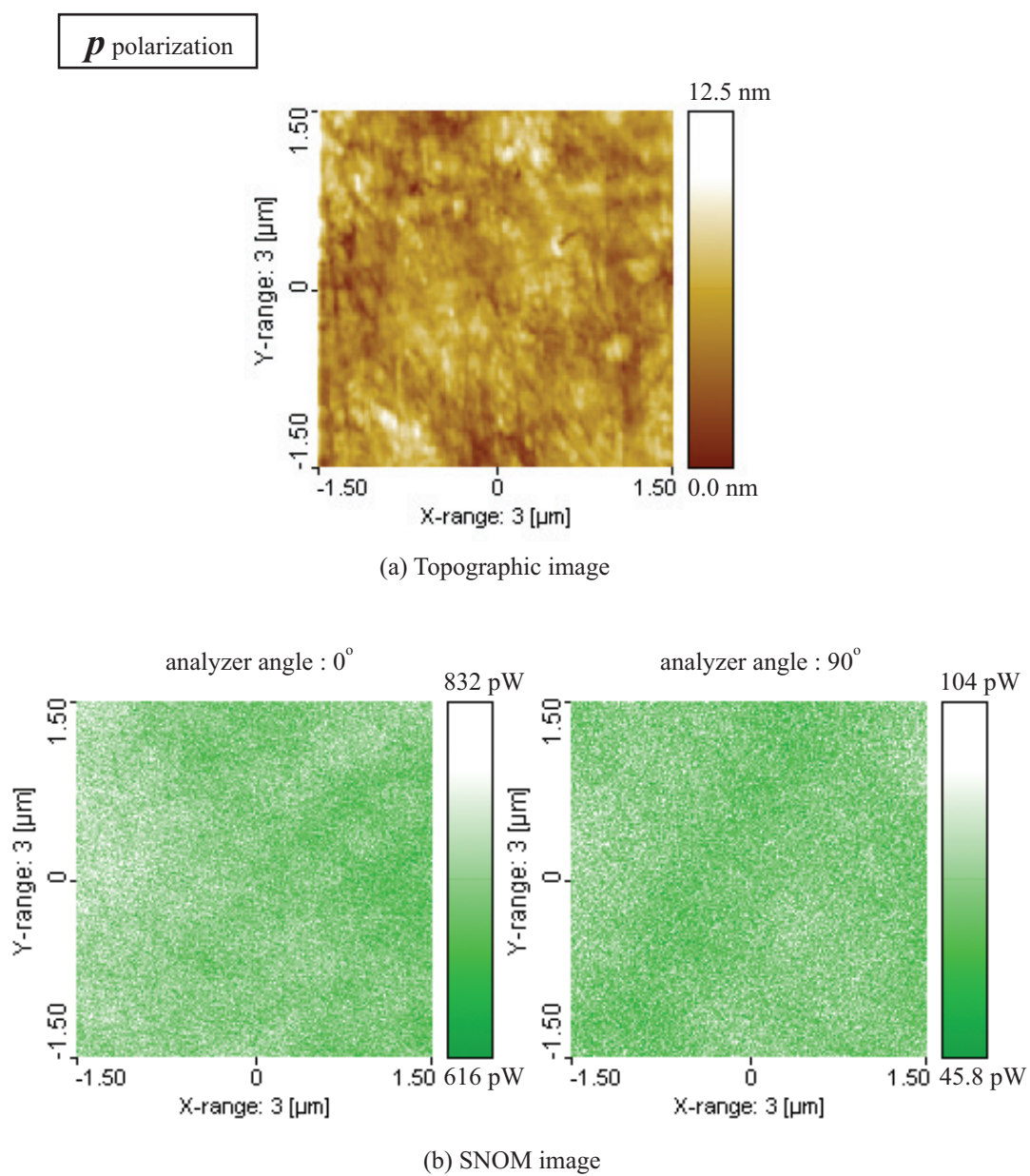


図 3.38: p 偏光時のプリズム表面の観察結果 (a) 表面形状像 (b) SNOM 像

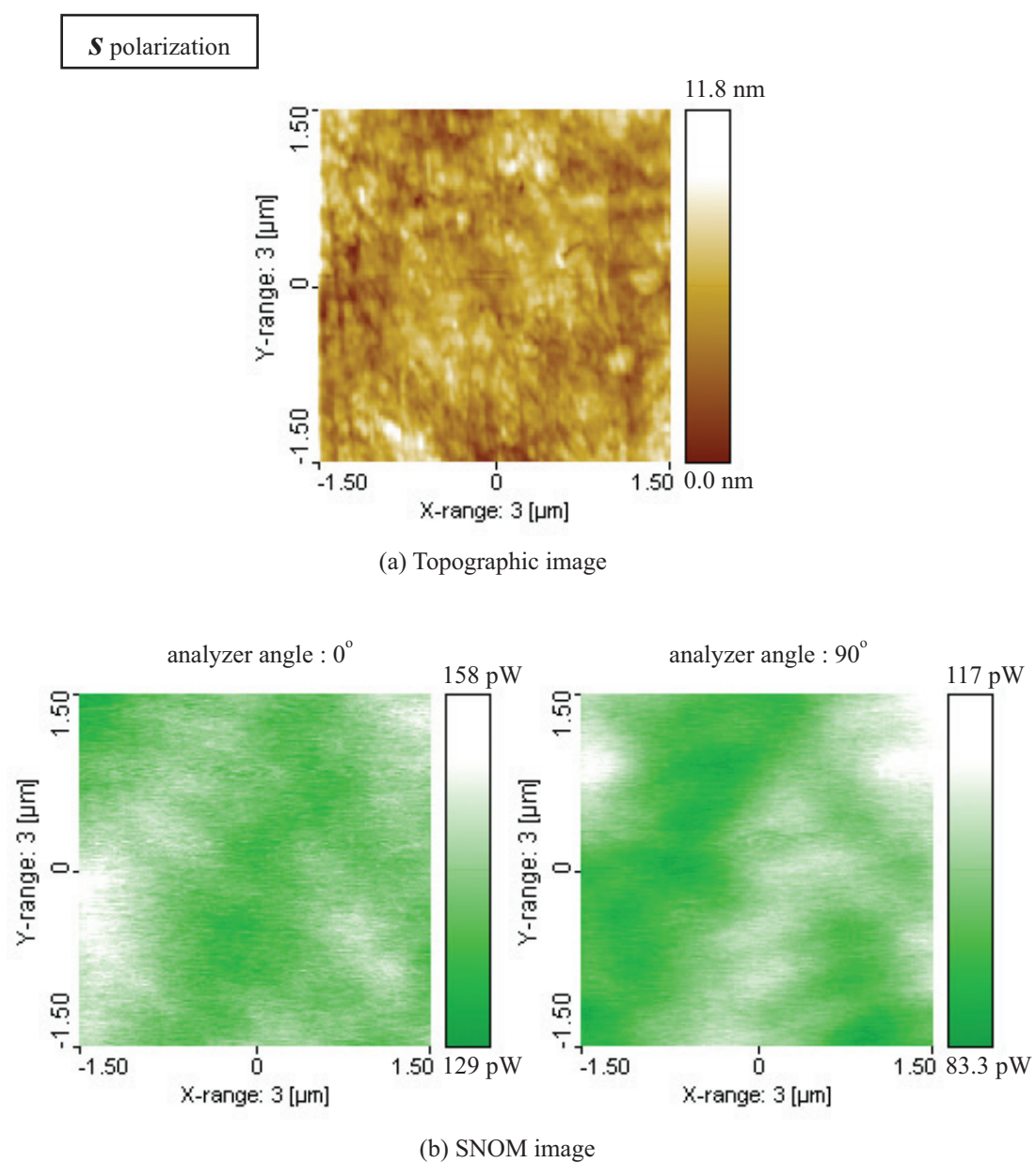


図 3.39: s 偏光時のプリズム表面の観察結果 (a) 表面形状像 (b) SNOM 像

3.4.4 表面形状像および SNOM 像の観察

PZT 薄膜カンチレバーを用いた多機能 SPM の基本特性を評価するべく、比較的入手が容易であり、ナノスケール構造を有する材料 (CD-ROM、MO-disk、Cr マスクパターン)、そのほか LiNbO_3 導波路の観察を行う。

CD-ROM 基板

CD-ROM は光ディスクの代表格であり、また光メモリとして、その記録密度、ピックアップ速度などにおいて、常に最先端の研究対象となっている^{[120],[121]}。CD-ROM 基板は、人工的に制御されたピット (pit) が形成されており、表面形状像の分解能評価だけではなく、チューブスキャナの較正として用いた。また表面形状と合わせて、同一箇所での同時 SNOM 像観察を行った。

試料構造

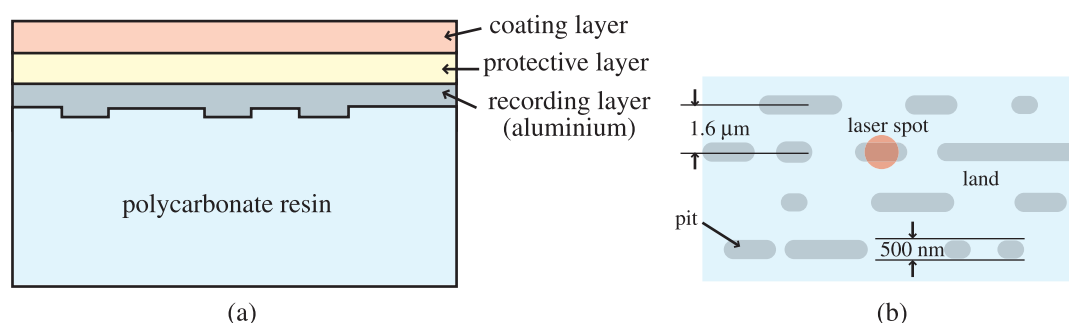


図 3.40: CD-ROM の模式図 (a) 断面 (b) 樹脂表面

観察試料に用いる CD-ROM の模式図を図 3.40 に示す。直径 12cm、厚さ 1.2mm のポリカーボネート (polycarbonate ; PC) 樹脂製の円盤の表面には 110nm の凹凸があり、ピットの配列によってデータが記録されている^(ix)。その上には光を反射させるアルミニウム膜による記録層があり、さらに保護層とコーティング (coating) 層がある。

ピットの幅は 500nm、長さは 0.83~3.56μm で、0.3μm ずつ長さが違うものが 9 種類ある。このようなピット列が 1.6μm の間隔で螺旋状に刻まれている。このような CD-ROM を AFM におけるチューブスキャナの較正に利用するためには、コーティング層、保護層、記録層を剥がして PC 樹脂表面を観察する。

^(ix) 読み取りには波長 780nm の赤外線レーザーを使用する。PC 樹脂の屈折率 (1.55 程度) により樹脂中ではレーザー光の波長は 500nm 程度 (=780nm/1.55) になる。この 1/4 波長は 125nm となり、ピット深さが 110nm であることから、ピット部とランド部での反射光が約 1/2 波長の位相差により検出される。

CD-ROM 基板の表面形状像の観察結果を図 3.41 に示す。ピット幅 ($1.6\mu\text{m}$) ならびに、ピットの深さ (110nm) は既知であるため、得られた値からチューブスキャナの較正が可能となる。本研究の全てのデータの走査範囲のスケールは、この CD-ROM 基板の表面形状像によって較正されたものである。

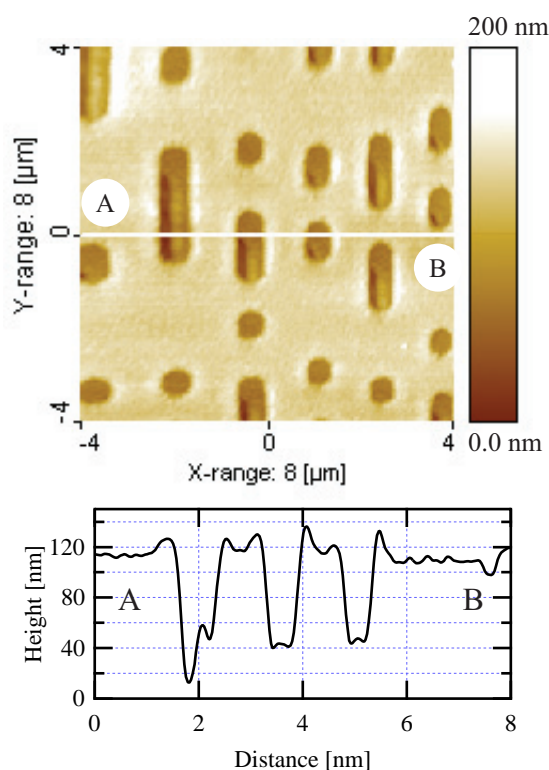


図 3.41: CD-ROM 基板の観察結果

また CD-ROM 基板の表面形状と SNOM の同時観察結果を図 3.42 に示す。図 3.42 (a) の表面形状像のピットに相当する部分において、図 3.42 (b) の SNOM 像では明るくなっている。これは図 3.43 に示すように、CD-ROM 基板表面はエバネッセント光照明されており、その表面のエッジ (edge) 部分で散乱光が生じるためである。

つまり探針先端がピット部に沿って z 方向に上下する際に、ピット底部 (groove) ではエッジ部分の散乱光が検出されることで、特に強いコントラスト (contrast) が成図されるのである。

結果として PMT で検出される SNOM 信号は、単純に光強度であり (偏光板を用いていない) 得られた SNOM 像は表面形状に起因していることを考慮すると、直ちに樹脂の光学的特性を示すものではない^(x)。

^(x) 第 2.5.1 節で述べたように、コントラストの成因は単純ではない。

このように SNOM 像において、材料物質の光学特性ではなく表面形状に起因したコントラストが得られることを形状効果 (topographic effect) ^{[27],[120],[124]} と言い、よく知られている現象であり注意が必要である。

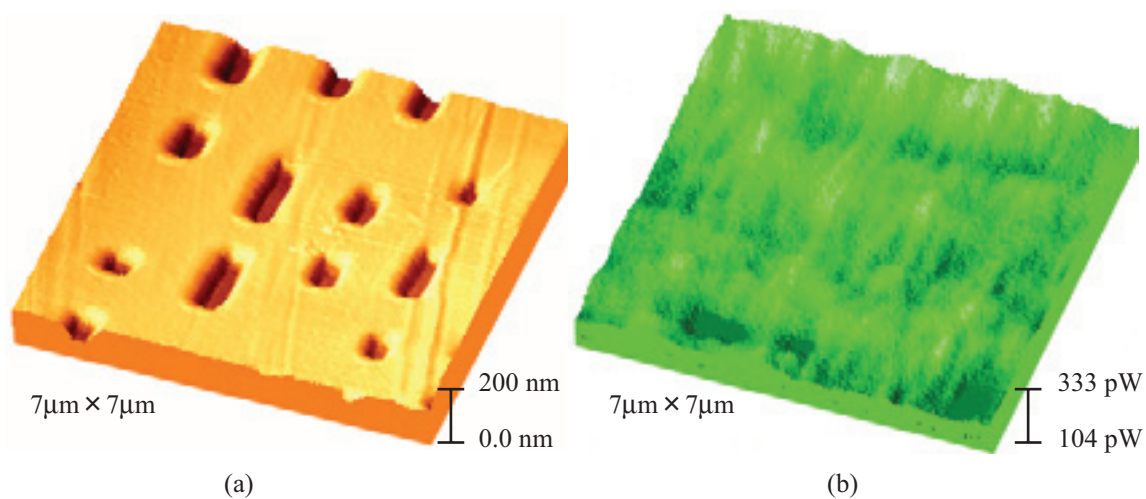


図 3.42: CD-ROM 基板の同時観察結果 (a) 表面形状像 (b) SNOM 像

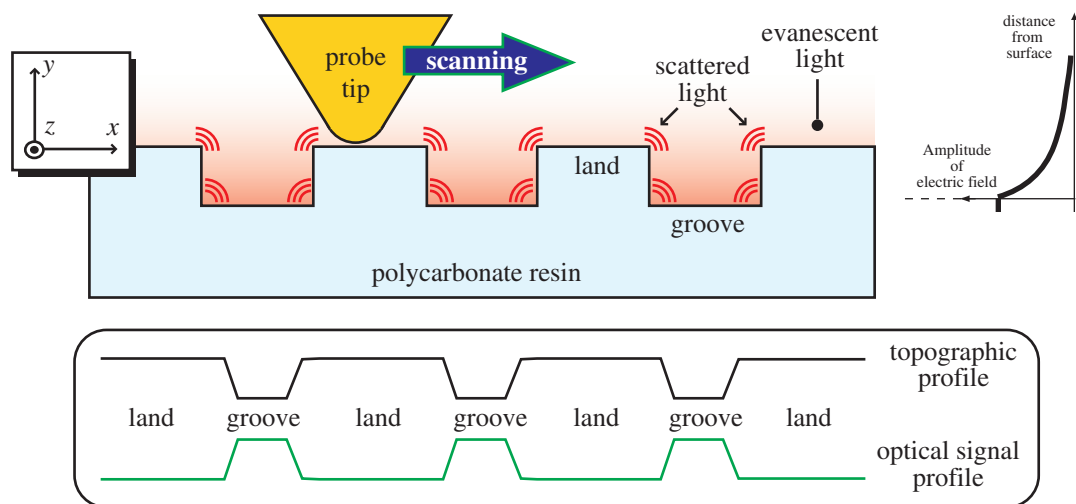


図 3.43: 全反射照明されたディスク表面の模式図

光磁気ディスク基板

光磁気ディスク (Magneto-Optical disk : MO-disk) の原理は、書き込みは磁気膜にレーザ光を照射し、キュリー温度以上に加熱することで情報を記録する。また読み出しは弱いレーザ光を照射し、その反射光のカー (kerr) 効果による回転角の変化を情報として読み取る^[121]。しかしながら熱ゆらぎによる情報の消失のほかに、製造工程で発生する材料の複屈折性による再生信号の不安定性といった問題がある^[157]。

まず複屈折の問題が軽減される MO-disk のランドおよびグルーブ部分の観察結果を図 3.44 として示す。CD-ROM 基板の観察と同様に、SNOM 像においてエッジ部分の散乱光による強いコントラストが確認される。

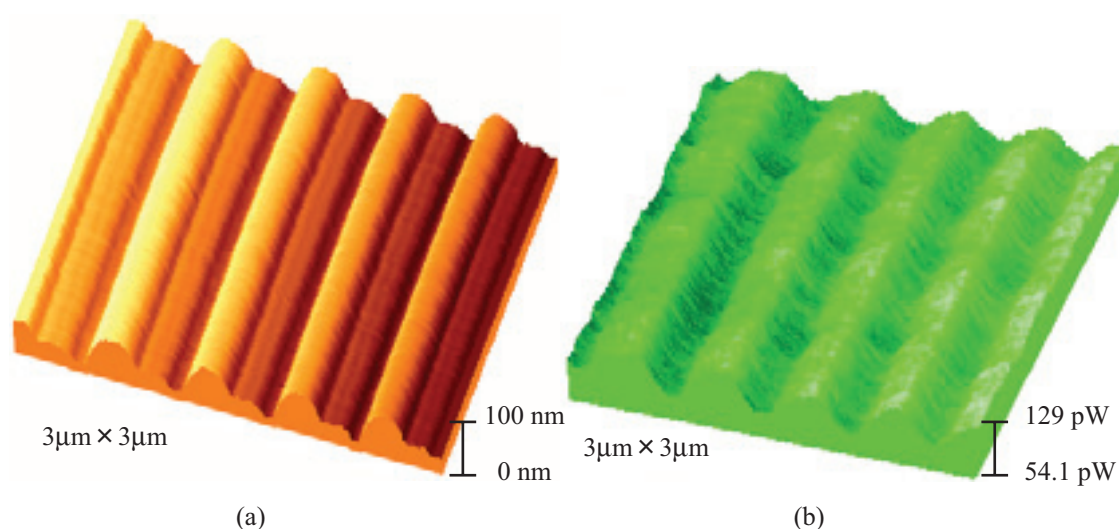


図 3.44: MO-disk (ランド・グルーブ部) の観察結果 (a) 表面形状像 (b) SNOM 像

また図 3.44 に示した観察領域は、MO-disk の中でもデータが書き込まれていない領域である。本研究装置では光学顕微鏡をベースにしているため、比較的簡便に測定場所を限定できることを付記する。

次に MO-disk のピット部分の観察結果を図 3.45 に示す。図 3.45 (a) 表面形状像と図 3.45 (b) SNOM 像を比べると「ズレ」を確認することができる。このことはエッジ部分での散乱光が発生している、といった単純な形状効果ではないために、MO-disk 作製工程時の急冷によって応力が掛かった部分の屈折率の変調^(xi)と形状効果によるものが合わさり、SNOM 信号として検出されている可能性がある。

しかしながら、SNOM 信号を検出する際の単純な共焦点位置 (第 3.4.1 参照) の横ズレといった装置側の影響も考えられることから、直ちに本研究装置の SNOM としての性能評価を述べることは難しい。

^(xi) 基板材料固有の光弾性係数と含まれる機械的応力差によって発生する。

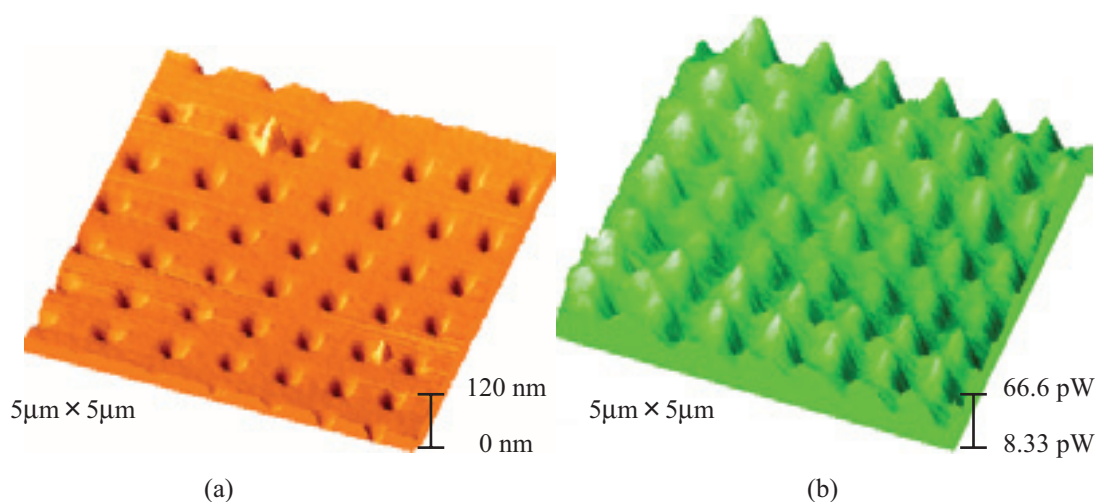


図 3.45: MO-disk (ピット部) の観察結果 (a) 表面形状像 (b) SNOM 像

Cr マスクパターン

半導体微細加工技術によって、ガラス基板上に $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ (膜厚 20nm) の Cr のマスクパターン (セイコーインスツルメンツ社より購入) が作製された試料を観察する。

図 3.46 に Cr マスクパターンの観察結果を示す。図 3.46 (a) 表面形状像と図 3.46 (b) SNOM 像を比べると、これまでと同様に表面形状に起因する信号が SNOM 像に見られる。さらに周期的な Cr のパターンによって生じる定在波、あるいは散乱光の干渉に起因すると考えられる、縞状コントラストも合わせて確認できる。

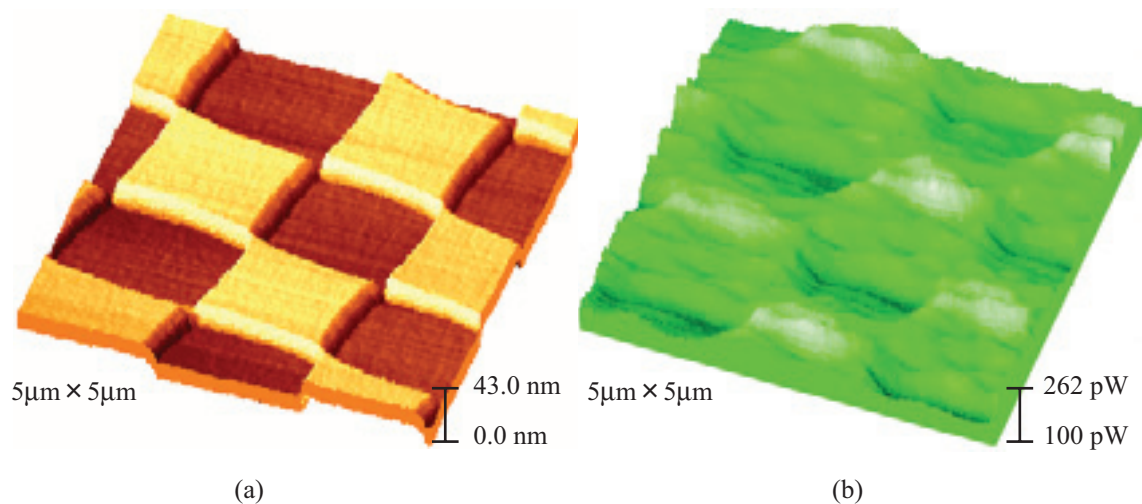


図 3.46: Cr マスクパターン試料の観察結果

Ti 拡散光導波路

大きな電気光学効果を持ち、低損失で比較的製作が容易であるニオブ酸リチウム (LiNbO_3) 結晶基板の Ti 拡散光導波路は、大容量高速通信においては、キーデバイスとなっている。現在では光変調素子、光スイッチング (switching) 素子、電界センサーなどに応用されている^[38]。

このような Ti 拡散 LiNbO_3 基板導波路は、Ti が熱拡散されている部分のみ屈折率が大きくなっているため、本研究装置によって Ti 拡散に伴う屈折率変調の分布の SNOM 観察により、SNOM としての性能評価を行う。

図 3.47 に Ti 拡散 LiNbO_3 導波路の観察結果を示す。Ti 拡散 LiNbO_3 導波路は、Ti が拡散している部分が表面形状像 (図 3.47 (a)) では「凸」形状として確認できる。また SNOM 像 (図 3.47 (b)) では Ti が拡散された領域全体ではなく、そのエッジ部分において最も信号強度が大きくなっているのが確認できる。

これは図 3.47 (a) の表面形状像でも確認されるように、300~400nm の高さ変化も伴っているため、これまでと同様に形状効果を考える必要がある。しかし Ti 拡散部分では屈折率変調に伴う透過率の低下が問題として指摘されており^[38]、結果として Ti 拡散部分の透過光量が少なくなるが、エッジ部分による散乱光が発生し乱反射によって、明るく検出されている可能性もあり、得られた SNOM 像の解釈を複雑にしている。

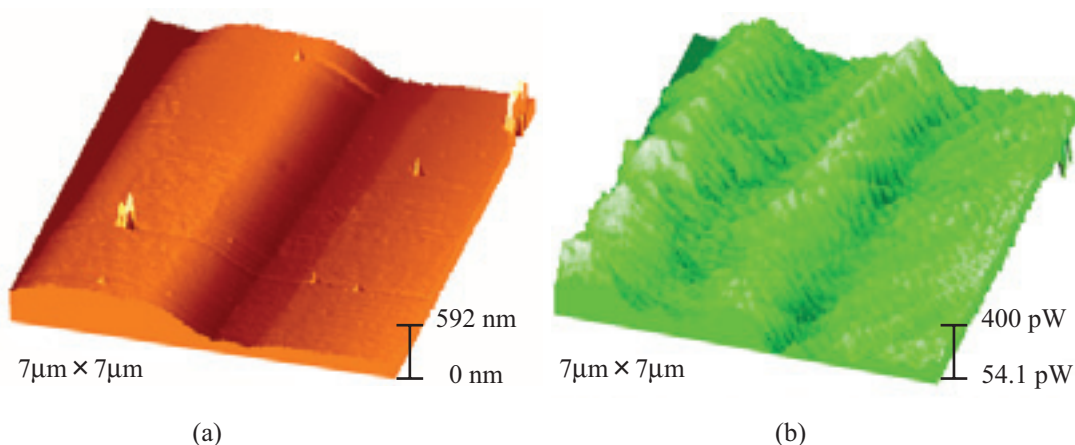


図 3.47: Ti 拡散 LiNbO_3 基板導波路の観察結果 (a) 表面形状像 (b) SNOM 像

先の Cr マスクパターンや Ti 拡散 LiNbO_3 基板導波路は、人工的に制御良く屈折率の変化を持った試料である。しかしながら表面形状の変化を伴っているため、得られた SNOM 像から装置評価を行うことは容易ではなく、残念ながら評価試料として適していない。

3.4.5 SNOM 信号の検出分解能

PZT 薄膜カンチレバーを用いた多機能 SPM では、その微小変位検出に光を用いないことから、散乱型 SNOM として用いることで背景雑音光の影響の全くない、ナノスケール光物性評価が可能となる。

本研究装置による SNOM 像における分解能を議論する。ただし近接場光（非伝播光）が散乱光（伝播光）に変換される過程は、多重に励振・散乱を繰り返すため解釈が難しい。また実際の SNOM 信号は検出分解能は PMT の検出感度に依存すると考えられる。ここでは PZT 薄膜カンチレバーを透過する散乱光の最大強度、ならびに PMT に依存する検出分解能を概算する。

PZT 薄膜カンチレバーを透過する散乱光強度

全反射照明に用いているレーザ光の波長は 650nm である。またこのときの観察試料を照らしている全反射照明の強度 P [W/m²] は

$$P = \frac{P_{eva}}{S} = \frac{8 \times 10^{-3} \text{ W}}{\pi (100 \times 10^{-6} \text{ m})^2} = 2.55 \times 10^5 \text{ W/m}^2 \quad (3.28)$$

となる。ここで P_{eva} は全反射照明の強度（入射光レーザの強度：8mW）、 S は照射されている領域である。

本研究装置では 50 倍の対物レンズ、および直径 400 μm のピンホールを使用している（第 3.4.1 節参照）。そのためピンホールを通過する光は探針先端部の約 50 μm^2 の領域 S_{sca} で散乱された光に相当する。よって PZT 薄膜を透過してくる背景散乱光の最大強度 P_{max} は、

$$P_{max} = P \times S_{sca} = (2.55 \times 10^5 \text{ W/m}^2) \times (50 \times 10^{-12} \text{ m}^2) = 12.7 \mu\text{W} \quad (3.29)$$

となる。

また可視光において、PZT 膜の減衰定数 α は約 2.5 $\mu\text{m}^{[158]}$ 、同様に Pt 膜の減衰定数 α は 30nm^[159] である。よって PZT 薄膜カンチレバーの PZT 膜（膜厚：800nm）では、約 60% が透過する。ここで Pt 膜は探針先端では十分に薄いこと、SiN_x 膜は可視光領域では十分に透明であることを考慮すると、最大で約 7.64 μW の背景散乱光が PMT に入射されることになる。

PMT の検出感度

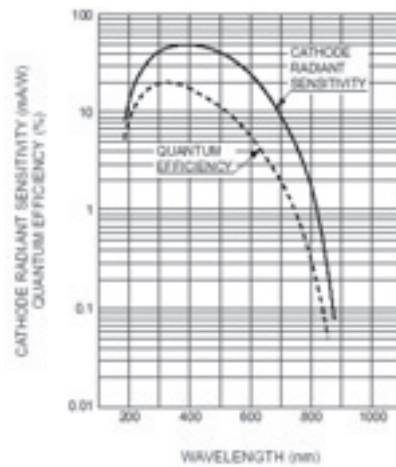
データシート（図 3.48 参照）^[160] より 1,000V 加速時では、暗電流が最大で 4nA であることに注目する。PMT のアノード（anode）感度が 1.9×10^4 A/W であることから、S/N=1 として概算すると、0.21pW 以下の光学的な微小変位は検出できないことになる。

FEATURES

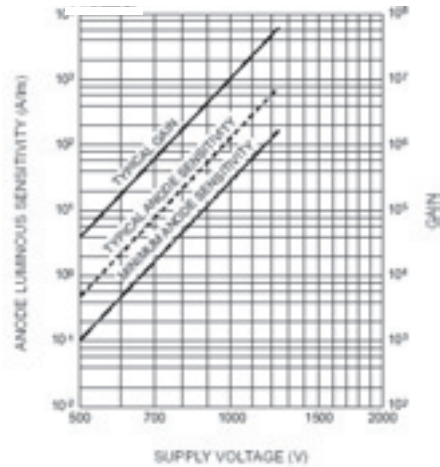
- High Anode Sensitivity
Radiant (420nm) 5.1×10^4 A/W at 1000V
Luminous 120 A/lm at 1000V
- High Quantum Efficiency (290nm) 19%
- Wide Spectral Response 185 to 850nm
- Low Anode Dark Current 4 nA at 1000V

CHARACTERISTICS (at 25°C)

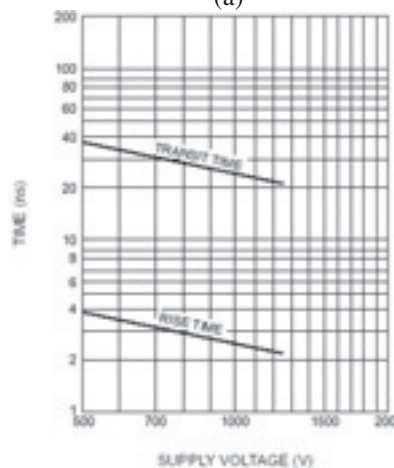
Parameter	Min.	Typ.	Max.	Unit
Cathode Sensitivity	Luminous	80	120	μ A/lm
	Radiant at 420nm	—	51	mA/W
	at 633nm	—	19	mA/W
	Quantum Efficiency at 290nm	—	19	%
Anode Sensitivity	Red/White Ratio	0.15	0.2	—
	Luminous	30	120	A/lm
	Radiant at 420nm	—	5.1×10^4	A/W
	at 633nm	—	1.9×10^4	A/W
Gain	—	1×10^6	—	—
Anode Dark Current (After 30 minute storage in the darkness)	—	4	20	nA
Anode Dark Count (After 3 hour storage in the darkness)	—	900	1000	cps
Time Response	Anode Pulse Rise Time	—	2.5	ns
	Electron Transit Time	—	24	ns



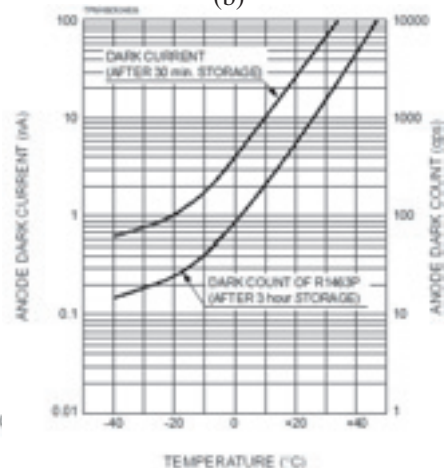
(a)



(b)



(c)



(d)

図 3.48: PMT の特性 (a) Typical spectral response (b) Anode sensitivity and gain characteristics (c) Typical time response (d) Typical Dark Current

最後に実際の実験条件では、入射光の波長が 650nm、PMT は 400V 印加されていることから図 3.48 (b) より、ゲインは 1×10^4 程度、アノード感度が 15.8A/W^(xii) 程度となる。また PMT 出力は I-V コンバータ (10^8 倍) によって増幅・変換される。よって本研究の SNOM 像における光強度 P_{out} は、実際のプローブステーションに入力される SNOM 信号電圧が $x_{in}[V]$ の場合、

$$P_{out} = \frac{x_{in}[V]}{10^8 V/A \times 15.8 A/W} \quad (3.30)$$

により換算できる。本研究で示している SNOM 像の強度は、全て式 (3.30) により換算して表記している。

補足

SNOM 像では、その観察された像の分解能よりも、本質的な問題点を把握して、得られる像の解釈を明確にすることが重要であるのが現状である。そのためここでは補足として、SNOM の本質的な問題点を挙げる。

まずプローブ (探針) と試料は互いに励振・散乱を繰り返す、いわゆる相互作用の系を構成することである^[124]。そのため SNOM で得られた出力画像は、観察すべき試料の構造分布と異なる場合がある。これらは FDTD 法などを用いて、実験例と対比可能な近接場の電磁場計算シミュレーションが試みられている^{[155],[156],[161],[162]}。

次に SNOM では探針は試料から「一定の高度」で走査 (Constant Height Mode ; CHM) するのではなく、常に「一定距離」の軌道 (Constant Gap Mode ; CGM) を描くことである (図 3.49 参照)。これは探針制御に SPM 技術を用いるからであるが、高精度な CHM を実現する装置・技術の確立が重要となる。しかし探針が試料から遠ざかると得られる情報が少なくなることから、結果として測定は大変困難なものとなる^{[163],[164]}。そのため CHM を用いる手法は、必ずしも問題の解決にならない。

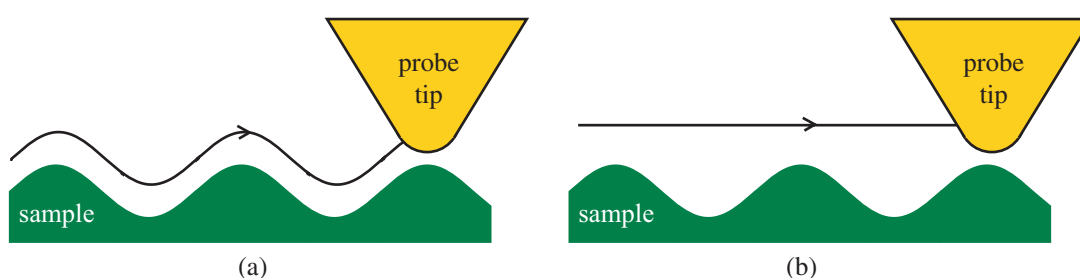


図 3.49: 探針走査の違い (a) CGM (b) CHM

^(xii)luminous が 1,000V で 120A/lm (アノード感度 : 1.9×10^4 A/W)、400V で 0.1A/lm 程度であることから概算した。

さらに SNOM で得られる信号は、探針のサイズや形状、材質、探針と試料との距離、試料の形状と物質分布、さらには入射光の偏光特性や照明の方向などにも大きく依存する。そのような画像データから実際の試料構造を再現するためには、測定パラメータがすべて分かっており、またパラメータを変えた複数の画像が必要である^[165]。

加えて「熱」の問題も考慮しなくてはならない。局所的な光の場の集中によって熱源が生成され、それによる探針や試料の膨張収縮の効果は無視できない。さらに SNOM の探針と試料間の距離の制御手法にもよるが、クロストーク (cross talk) やアーティファクト (artifact)^{[154],[166],[167]} も無視することができない。

最後に近接場光学における解釈は、その興味のサイズや距離が分子・原子スケールであり、光子 (photon) に加えて、電子の振る舞いも考慮しなくてはならない。探針と試料間の光子のトンネリング、エネルギー移動やエキシトン (exciton) の関与など、様々な物理現象が加わる。そのとき Maxwell の電磁方程式に、電子の波動方程式である Schrödinger 方程式も加わるが、そこまで近距離の問題を取り扱うのは、現段階では無理である^[124]。

表 3.5 に、SNOM 像において注意すべき現象をまとめる。

表 3.5: SNOM 像において注意すべき現象

エバネッセント光	全反射によって生じるエバネッセント光の偏光成分により像が変化する。
定在波	試料表面、特にある構造物の付近に生じる定在波や干渉によりコントラストが生成される。波長以下の閉じこめにより、明るく観察される。
照明の不均一性	試料を照明する光が不均一な場合、それらに起因するコントラストが生じる。
共焦点検出	x-y 方向、あるいは z 方向に探針が移動することにより焦点位置からはずれて不適当な信号が検出される。
探針からの光電界	探針のような波長に比べて小さい構造物の近傍には、それ自身がエバネッセント光成分の電界を持ち、近接場での検出に影響を及ぼす。
試料の境界条件	表面の粗い試料において、全反射の境界条件が崩れ、散乱光が生じてしまったり、構造物に遮られ (shadowing) 照明光が入射せずコントラストが生じることがある。散乱光の予防だけでなく像の解釈の点でも全反射照明を用いるときには、試料表面がなるべく平坦なものを用いるのが理想である。

3.5 PZT 薄膜カンチレバーを用いた KFM の基本特性

ここではナノスケールでの電気特性評価を実現する KFM の原理、KFM としての装置構成、および探針先端での電界シミュレーションを行うことで、PZT 薄膜カンチレバーを用いた多機能 SPM が KFM としても動作することを確認する。

3.5.1 装置構成

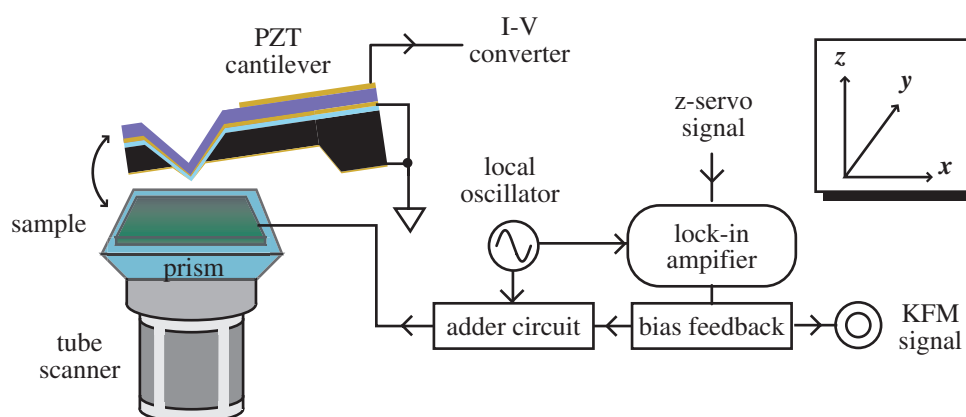


図 3.50: PZT 薄膜カンチレバーを用いた KFM の原理模式図

PZT 薄膜カンチレバーのバネ定数は $50 \sim 150 \text{ N/m}$ 程度 (第 2 章参照) と堅いために、slope 検出では感度良く測定することができない^(xiii)。そのため図 3.50 に示すように、FM 検出により KFM 測定を実現している。またバイアス・フィードバック制御の回路図を図 3.51 として示す。

実際の KFM 測定において、安定に表面電位を測定するためには、 ω_m を適切な値に設定する必要がある。まず探針 - 試料間距離に対するフィードバック制御回路の応答周波数が数百 Hz であるため、 ω_m はその周波数より十分高く設定する必要がある。

また FM 検出では ω_m を PLL の帯域の範囲内に設定する必要があるため、通常 ω_m は数 kHz 程度に設定される。式 (2.22) に示したように、 ω_m 成分をロックイン検出を行うためにロックインアンプ (LI5640 : エヌエフ回路設計ブロック社製) を用いた。またロックインアンプの内部発振器により、参照信号を変調周波数を 2 kHz 、振幅 $2V_{p-p}$ に設定し KFM 観察を行った。

以上のように、FM 検出による PZT 薄膜カンチレバーを用いた多機能 SPM を KFM として動作させるための装置構成を図 3.52 として示す。

(xiii) 一般的な slope 検出によって KFM 測定を行う場合には、静電気力によってカンチレバーが振動するため、そのバネ定数が数 N/m 程度の柔らかいものが用いられる。

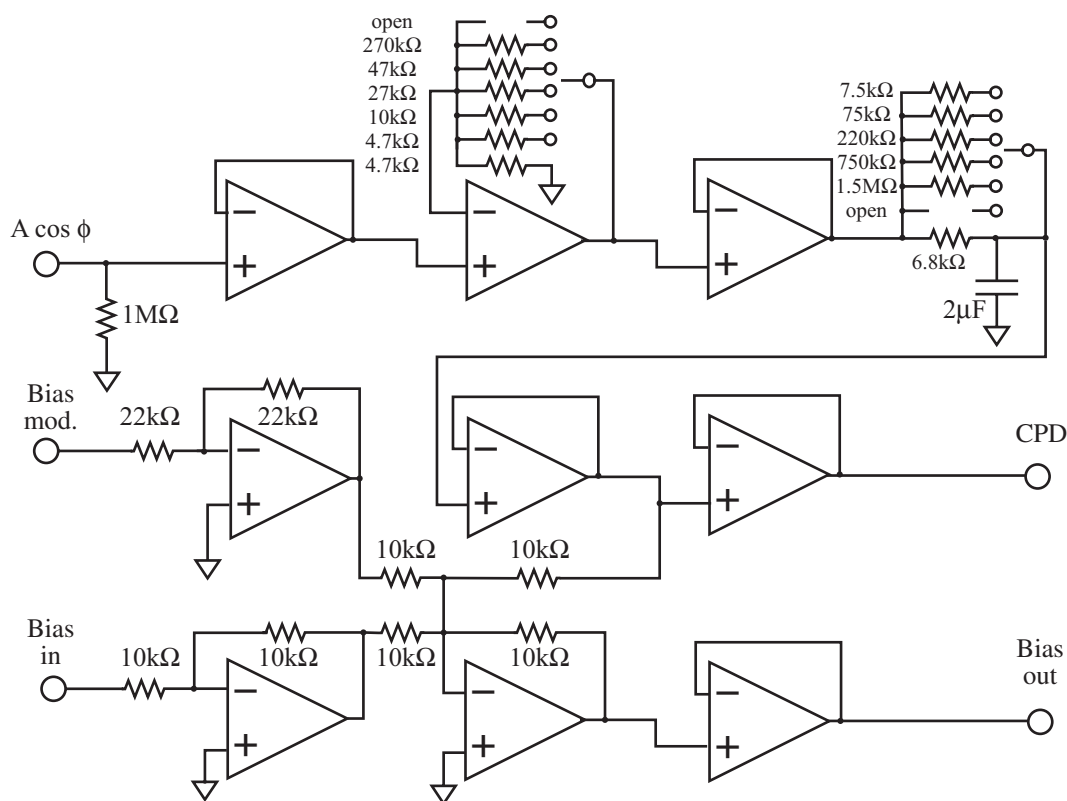


図 3.51: バイアス・フィードバック制御回路の回路図

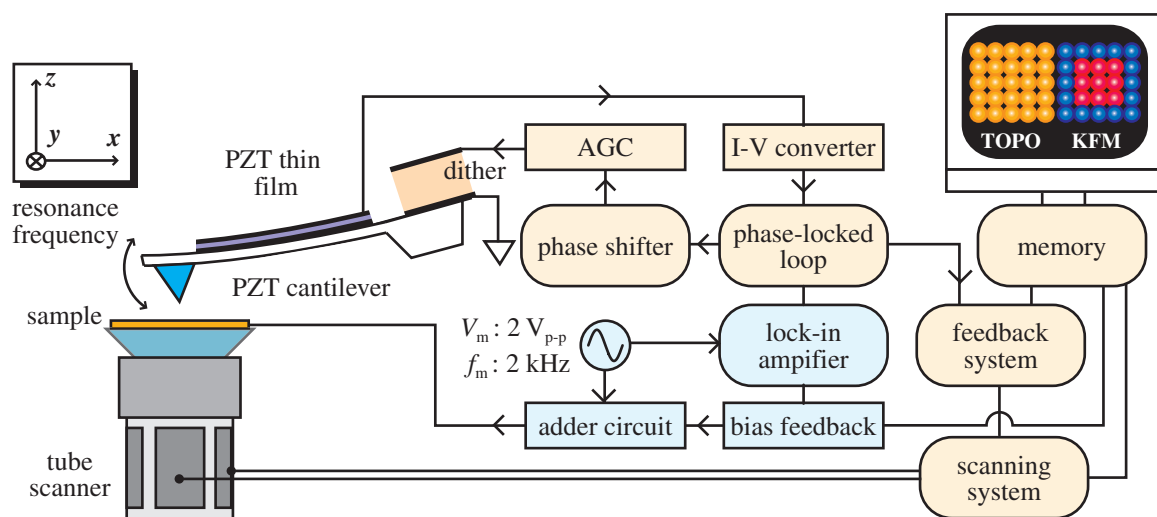


図 3.52: PZT 薄膜カンチレバーを用いた KFM としての装置構成

3.5.2 分極反転処理と表面電位像観察

強誘電体に抗電界以上の電圧を印可すると分極反転 (poling) 現象が起こる^[30]。AFM による強誘電体評価への適用については、第 5 章で詳しく述べるが、AFM において探針 - 試料間に電圧を印加して分極反転処理を行うことで微小分極領域が作製できる。

これまで AFM による分極反転処理は、コンタクトモード動作中に、抗電界以上の電圧を印加することで実現されていた^[168]。しかし PZT 薄膜カンチレバーの場合、その動作原理よりタッピングモードで微小分極領域を作製する必要がある (図 3.53 参照)。

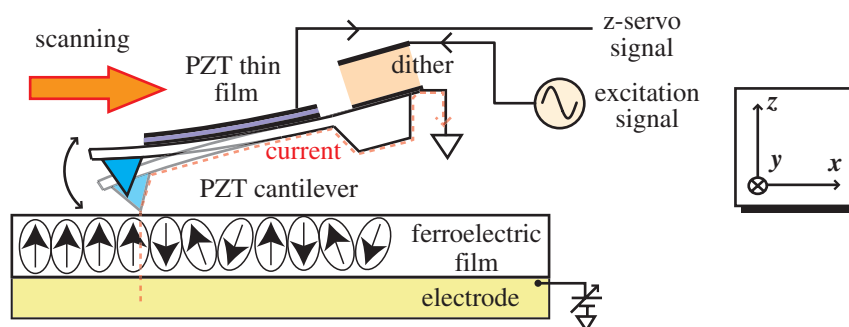


図 3.53: タッピングモード動作による分極反転の模式図

図 3.54 に分極反転処理後 (3 時間経過) の (a) 表面形状像ならび (b) 表面電位像を示す。観察試料は PZT 薄膜である (第 4.5 節参照)。タッピングモードでの分極反転処理が良好に施され、シーケンスプログラム (sequence program) により任意形状の分極領域が作製でき、また良好にその分極状態を保っていることが確認できる。

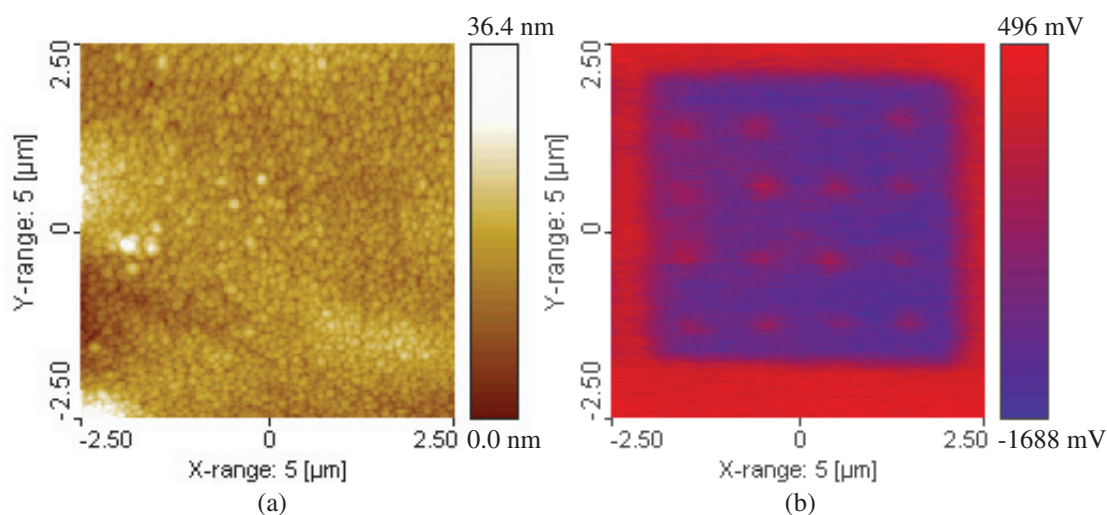


図 3.54: タッピングモード動作による分極反転

3.5.3 表面電位の検出分解能

これまで述べてきたように、PZT 薄膜カンチレバーを用いた多機能 SPM ではその微小変位検出に光を用いないことから、KFM として用いることでナノスケールでの電子物性評価が可能となる。

ここでは PZT 薄膜カンチレバーを用いた多機能 SPM で KFM を行う際、ダイナミックモード動作時の変位検出に用いられる AM 検出、FM 検出、それぞれの周波数スペクトルを計測し、検出分解能について考察する。

KFM 観察時の周波数スペクトル

周波数スペクトルの計測には、スペクトラムアナライザ(ADC-216 : Pico Technology 社製) を用いており、バイアス変調は 2kHz の $5V_{p-p}$ である。感度を得るために、通常の KFM 測定に用いるバイアス変調時よりも振幅を大きくしている。

AM 検出(図 2.20 参照)での PZT 薄膜カンチレバーの出力信号の周波数スペクトルを図 3.55 に示す。同様に FM 検出(図 2.23 参照)での周波数スペクトルを図 3.56 に示す。ここで注意すべきは、バイアス変調周波数である 2kHz のスペクトルは、PZT 薄膜カンチレバーの持つキャパシタンス成分によるスプリアス(spurious)である^(xiv)。

FM 検出による KFM 観察を行っていることから、FM 検出時の周波数スペクトル(図 3.56)について考察する。FM 検出において、被変調波(出力信号)は

$$v_{FM}(t) = V_r \cos \Omega(t) \quad (3.31)$$

によって表される。ここで $\Omega(t)$ は時刻 t の関数であり、変調波(KFM のためのバイアス信号) $v_s(t)$ は

$$v_s(t) = V_s \cos \omega_s t \quad (3.32)$$

により、式(3.31)は

$$\frac{d\Omega(t)}{dt} = \omega_r + \Delta\omega \cos \omega_s t \quad (3.33)$$

となる。 $\Delta\omega$ は変調波の振幅に比例する量で最大(角)周波数偏移である。

さらに式(3.33)を積分し、式(3.31)に代入すると

$$\begin{aligned} v_{FM}(t) &= V_r \cos \left(\omega_r t + \frac{\Delta\omega}{\omega_s} \sin \omega_s t \right) \\ &= V_r \cos(\omega_r t + m_f \sin \omega_s t) \end{aligned} \quad (3.34)$$

となる。ここで $m_f = \Delta\omega/\omega_s$ は変調指数である。式(3.34)は

$$v_{FM}(t) = V_r \cos(m_f \sin \omega_s t) \cos \omega_r t - V_r \sin(m_f \sin \omega_s t) \sin \omega_r t \quad (3.35)$$

^(xiv) 実際の観測において、バイアス変調の振幅を増減させても追従しなかった。

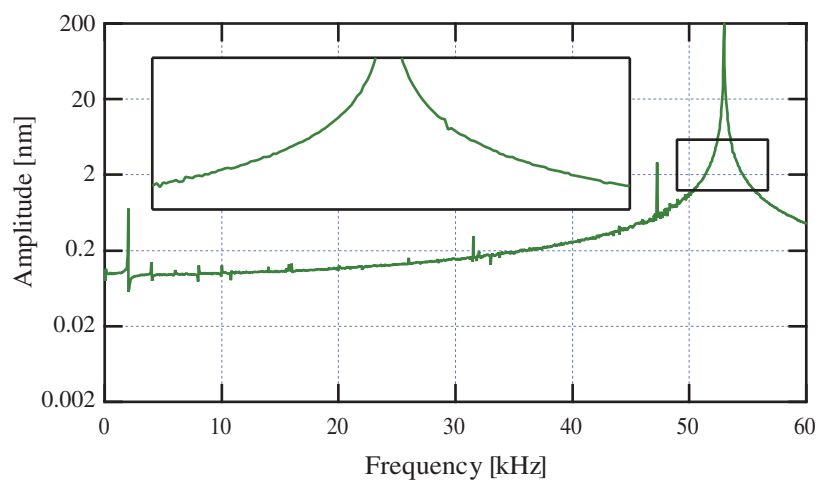


図 3.55: AM 検出方式 (バイアス変調 : 2kHz / 10V_{p-p})

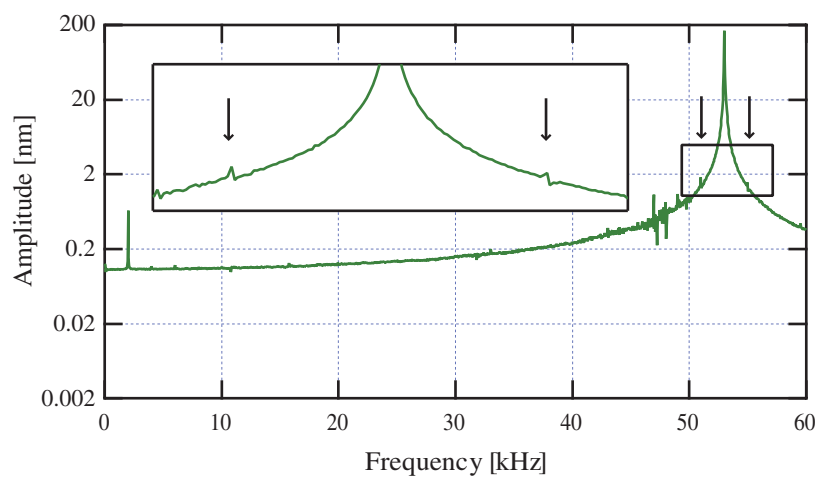


図 3.56: FM 検出方式 (バイアス変調 : 2kHz / 10V_{p-p})

と変形され、ここで第一種ベッセル (Bessel) 関数 $J_n(m_f)$ を用いると

$$\cos(m_f \sin \omega_s t) = J_0(m_f) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} J_{2n}(m_f) \cos 2n\omega_s t \quad (3.36)$$

$$\sin(m_f \sin \omega_s t) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} J_{2n+1}(m_f) \sin(2n+1)\omega_s t \quad (3.37)$$

が成立し、式 (3.35) は

$$\begin{aligned} v_{\text{FM}}(t) = & J_0(m_f) \cos \omega_r t + \\ & \sum_{n=1}^{\infty} J_{2n}(m_f) \{ \cos(\omega_r + 2n\omega_s)t + \cos(\omega_r - 2n\omega_s)t \} + \\ & \sum_{n=1}^{\infty} J_{2n+1}(m_f) \{ \cos(\omega_r + (2n+1)\omega_s)t + \cos(\omega_r - (2n+1)\omega_s)t \} \end{aligned} \quad (3.38)$$

となる。式 (3.38) より出力信号のスペクトルは無限に広がっている。しかしながら高次の側帯波は急激に小さくなるため、実用的には帯域幅 ω_B は

$$\omega_B = 2(\Delta\omega + \omega_s) \quad (3.39)$$

で十分であることが知られている^[169]。

以上のことから FM 検出時の周波数スペクトル (図 3.56) を注意深く見ると、PZT 薄膜カンチレバーの圧電出力信号 ($v_{\text{FM}}(t)$) のスペクトルより、それぞれ -2kHz、+2kHz だけシフトした箇所にスペクトルが表れており、PZT 薄膜カンチレバー (共振周波数で励振) を含めた自励発振系により周波数感度利得が得られていることが確認できる。

白色雑音の影響と周波数感度利得

信号電圧 E_c (各周波数 ω_c) に雑音電圧 E_n (各周波数 $\omega_c + \omega_n$) が加わったとすると、信号 V は

$$V = E_c \cos \omega_c t + E_n \cos(\omega_c + \omega_n)t \quad (3.40)$$

となる。このとき位相雑音 θ_n は、

$$\tan \theta_n = \frac{E_n \sin \omega_n t}{\sqrt{(E_c + E_n \cos \omega_n t)^2 + (E_n \sin \omega_n t)^2}} \quad (3.41)$$

と表される。さらに $E_c \gg E_n$ を考慮することで

$$\tan \theta_n = \frac{E_n \sin \omega_n t}{E_c \sqrt{1 + 2 \frac{E_n}{E_c} \cos \omega_n t + \left(\frac{E_n}{E_c}\right)^2}} \simeq \frac{E_n}{E_c} \sin \omega_n t \left(1 - \frac{E_n}{E_c} \cos \omega_n t\right) \simeq \frac{E_n}{E_c} \sin \omega_n t \quad (3.42)$$

となる。これにより ω_n 近傍の各周波数揺らぎは、

$$\Delta\omega|_{\omega=\omega_n} = \frac{d\theta_n}{dt} = \omega_n \frac{E_n}{E_c} \cos(\omega_n t + \phi_n) \quad (3.43)$$

となる。帯域 f_B 内での周波数揺らぎは、時間平均 (2乗和) であるので、

$$\begin{aligned} (\Delta f)^2 &= \left\langle \sum_n \left(\frac{1}{2\pi} \frac{d\theta_n}{dt} \right)^2 \right\rangle \\ &= \left\langle \sum_n \left[f_n \frac{E_n}{E_c} \cos(\omega_n t + \phi_n) \right]^2 \right\rangle \\ &= \sum_n \left(\frac{f_n}{E_c} \right)^2 \langle [E_n \cos(\omega_n t + \phi_n)]^2 \rangle \end{aligned} \quad (3.44)$$

さらに、雑音電力密度 ν_0^2 [V²/Hz] とするとき、 $\nu_0^2 df = E_n/2$ になることを考慮して

$$(\Delta f)^2 = \int_0^{f_B} \frac{f^2}{E_c^2} 2\nu_0^2 df = \frac{2}{3} f_B^3 \frac{\nu_0^2}{E_c^2} \quad (3.45)$$

となる。すなわち

$$\Delta f_{FM-noise}|_{f_B} = \frac{1}{\sqrt{3}} f_B \frac{\nu_0 \sqrt{2} \sqrt{f_B}}{E_c} \quad (3.46)$$

が得られる。

一方、FM 検出法において静電気力変調時の信号 (周波数シフト) Δf_e は、

$$\Delta f_e = \frac{f_r}{kA} \langle F_e^\omega \rangle \cos \omega_m t \quad (3.47)$$

と表される。ここで f_r 、 k 、 A 、 $\langle F_e^\omega \rangle$ 、 ω_m は、それぞれカンチレバーの共振周波数、ばね定数、振幅および静電気力、変調周波数を表す。 $\Delta f_e = \Delta f_{FM-noise}|_{f_B}$ とおくことで、FM 検出法における最小検出静電気力が求まる。すなわち

$$\langle F_e^\omega |_{min} \rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{f_B}{f_r} \frac{k}{\alpha} \nu_0 (\sqrt{2} \sqrt{f_B}) \quad (3.48)$$

となる。ただし α は変位検出系の感度 [V/m] であり、 $E_c = \alpha A$ である。

続いて AM 検出法における白色雑音の影響を考える。一般的な非共鳴の AM 検出法では、 A_e を静電気力によるカンチレバーの変調振幅とすれば、静電気力との関係は

$$F_e^\omega = kA_e \quad (3.49)$$

となる。検出系の信号電圧は αA_e であるが、帯域 f_B における雑音電圧は $\nu_0 (\sqrt{2} \sqrt{f_B})$ であることから、最小検出力として

$$F_e^\omega |_{min} = \frac{k}{\alpha} \nu_0 (\sqrt{2} \sqrt{f_B}) \quad (3.50)$$

が得られる。この算出結果を FM 検出法と比べると $\langle F_e^\omega \rangle$ と F_e^ω とがほぼ同じである場合では FM 検出法の方が $\sqrt{3}f_r/f_B$ の感度利得（周波数感度利得）があることになる。

次に 2 次の共振モードを利用した AM 検出法での最小検出静電気力は、2 次共振周波数におけるカンチレバー Q 値を $Q^{\omega_{(2)}}$ 、等価バネ定数を $k^{\omega_{(2)}}$ とすると、静電気力と変調振幅との関係は、

$$F_e^{\omega_{(2)}} = \frac{k^{\omega_{(2)}}}{Q^{\omega_{(2)}}} A_e \quad (3.51)$$

となる。非共鳴の場合と同様にして

$$F_e^{\omega_{(2)}}|_{min} = \frac{k^{\omega_{(2)}}}{\alpha' Q^{\omega_{(2)}}} \nu \alpha (\sqrt{2} \sqrt{f_B}) \quad (3.52)$$

が得られる。ここで α' は 2 次共振周波数 $\omega_{(2)}$ における検出系の感度を表す。ただし g は $\alpha' = \alpha/g$ で定義される検出系の利得低下率である。大まかな近似では、実効バネ定数 $k^{\omega_{(2)}}$ が共振周波数比 m ($m = 6.3$) 分だけ上昇する ($k^{\omega_{(2)}} = mk$) と考えられ

$$F_e^{\omega_{(2)}}|_{min} = \left(\frac{mg}{Q^{\omega_{(2)}}} \right) \frac{k}{\alpha} \nu \alpha (\sqrt{2} \sqrt{f_B}) \quad (3.53)$$

となり、非共鳴の場合に比べると $\frac{Q^{\omega_{(2)}}}{mg}$ の感度利得があることが分かる。

それぞれの検出方式の違いによる最小検出静電気力および感度利得を表 3.6 に示す。

表 3.6: 検出方式の違いによる感度利得

検出方式	最小検出静電気力	感度利得
AM (非共振周波数)	$F_e^\omega _{min} = \frac{k}{\alpha} \nu \alpha (\sqrt{2} \sqrt{f_B})$	1
AM (2 次共振周波数)	$F_e^{\omega_{(2)}} _{min} = \left(\frac{mg}{Q^{\omega_{(2)}}} \right) \frac{k}{\alpha} \nu \alpha (\sqrt{2} \sqrt{f_B})$	$\frac{Q^{\omega_{(2)}}}{mg}$
FM	$\langle F_e^\omega _{min} \rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{f_B}{f_r} \frac{k}{\alpha} \nu \alpha (\sqrt{2} \sqrt{f_B})$	$\frac{\sqrt{3}f_r}{f_B}$

PZT 薄膜カンチレバーを用いた KFM の最小検出電位

KFM においては探針 - 試料間の電気容量の勾配が $(\partial C / \partial z) = 2\pi\epsilon_0 R / z$ となることを考慮する^[114] と、 $S/N = 1$ より検出可能な最小電位は

$$V_{\min} = \frac{z}{\epsilon_0 R V_{AC}} \sqrt{\frac{2k k_B T B}{\pi^2 \omega_0 Q}} \quad (3.54)$$

で与えられる^[170]。ここで z は探針 - 試料間距離、 ϵ_0 は真空誘電率、 R は探針半径である。式 (3.54) から、 S/N 比および最小検出電位が変調周波数に依存しないことを示しており、共振による利得がないようにみえる。

しかしながら、ここで力検出分解能と同様に、カンチレバー振動の熱雑音を最小雑音としていることに注意する。また共振周波数域以外での熱雑音では、通常の実験条件では大変小さな値 (変位換算 $10^{-16} \text{m} / \sqrt{\text{Hz}}$) となるが、むしろ他の測定系の雑音 (通常 $\sim 10^{-12} \text{m} / \sqrt{\text{Hz}}$) で決まる。そのため、何らかの感度利得を利用しない限り、最小検出電位は式 (3.54) で与えられる値より大きくなる。

最後に、現実の実験条件 ($z=10 \text{nm}$ 、 $R=50 \text{nm}$ 、 $V_{AC}=2 \text{V}$ 、 $f_r=55 \text{kHz}$ 、 $k=50 \text{N/m}$ 、 $Q=500$ 、 $B=1 \text{kHz}$) での最小検出電位は、式 (3.54) より 5.56mV と算出される。

3.6 まとめ

第3章では、本研究装置の特徴である PZT 薄膜カンチレバーの特性評価について述べた。まずカンチレバーにおいて重要となる探針先端を SEM を用いて観察した。その際、探針先端に問題点があることを指摘し、その改善方法として EBD および FIB 装置による加工を試みた。また探針先端の断面を EDS 観察することにより、これまで知り得なかった PZT 薄膜カンチレバーの探針構造を明らかにした。

さらに PZT 薄膜カンチレバーの周波数特性や Q 値評価のほか、有限要素法によるシミュレーション計算を行った。またダイナミックモード動作で用いるために、重要となる圧電特性について調べ、PZT 薄膜カンチレバーが良好な特性を有していることを確認した。加えて、PZT 薄膜カンチレバーを用いて構築されるダイナミックモード動作による多機能 SPM の装置構成ならびに SNOM、KFM として動作させるための装置構成、基本特性を述べ、観察される表面形状像、SNOM 像、表面電位像の理論的な分解能について考察した。

第4章 機能性材料のナノスケール構造 物性評価への応用

材料物質の諸特性は、表面あるいは界面における特性に依存することが多い。そのため材料物質の性質や現象を理解し、ときには新規材料を創製していく上で、様々な測定手法によって表面・界面における特性評価を行うことが重要である。本研究で構築した PZT 薄膜カンチレバーを用いたダイナミックモード AFM によって、どのような材料で、どのような特性評価が行えるのか、そういった装置自体の性能を知るためには、ある程度において既知の試料を観察する必要がある。

本章では、多機能 SPM としての表面形状像の観察と同時に、同一箇所にて SNOM 観察および KFM 観察を行うことで、装置の性能や適用範囲を考察する。しかしながら、ナノスケール材料において標準試料というべきものは確立されていない⁽ⁱ⁾。そのため水溶性ポリマー (polymer) とナノスケールの微粒子 (ナノ粒子) を混合した薄膜を成膜し、表面形状および SNOM 像観察を行う。

また導電性基板上に種類の違うナノ粒子を分散させた試料、および高い電子活性によって注目されている M5T (dimethyl quinque thiophen) 単分子膜を観察試料に用いて、同一箇所での表面形状像、表面電位像、SNOM 像の観察を行う。

さらに強誘電体材料のドメイン構造を観察する。観察試料としては、強誘電体結晶および無機強誘電体薄膜 (PZT 薄膜)、有機強誘電体薄膜 (P(VDF/TrFE))⁽ⁱⁱ⁾ を用いて、これまでの光学顕微鏡では不可能であったナノスケールでの光学特性、ならびに薄膜においては同一箇所でのナノスケール光学・電気特性の評価を行う。

4.1 ナノ粒子を含有した PVA 薄膜

ナノスケールで制御性良く屈折率の変化を持ちながら、表面形状においては、何らその形跡や相関がない試料^{[171],[172]}、いわば SNOM の装置の性能評価ができる観察試料は自然界には存在せず、またそのような観察試料を作製することは、一般的には非常に難しいと考えられる。

⁽ⁱ⁾ ナノスケール材料を評価する手法が確立されていないことに他ならない。

⁽ⁱⁱ⁾ 三フッ化エチレン共重合体 P(VDF/TrFE) はフッ化ビリニデン (VDF ; vinylidene fluoride) に三フッ化エチレン (TrFE ; trifluoroethylene) を導入したものである。

そこでナノ粒子を適度に分散させたものを SNOM の性能評価を行う試料として提案し、実際に作製する。以下では、分散させるナノ粒子について紹介し、水溶性ポリマーである PVA (polyvinylalcohol) 薄膜に、ナノ粒子を分散させた SNOM 用試料の作製方法ならびに観察結果を示す。

4.1.1 ナノ粒子の特徴

材料物質の諸特性は、その表面あるいは界面における特性が重要である。さらに材料物質が微粒子になると全体積に対する表面・界面の割合が大きくなり、その表面・界面の性質が物質系全体の性質を支配するようになる。

すでに身近で活用されているナノテクノロジーの 1 つがナノ粒子によるものであり、車の排ガス処理の触媒やコーティング、化粧品などに用いられている^{[3],[173]}。

一般に粒子は分割されるにしたがって表面が形成され、粒子が小さくなるほど全表面積は大きくなる。例えば $1\text{g}/\text{cm}^3$ という密度を持った物質があり、その物質が立方体であったとすると、 1cm^3 の表面積は 1g あたり 6cm^2 であるが、これを分割して 1nm^3 の立方体にすると、 6000m^2 にも達することになる (図 4.1 および表 4.1 参照)。

さらにナノ粒子は量子効果デバイス^[174]、磁気記録メディア^{[175],[176]}、光学デバイス^{[177],[178]} などの応用が期待されている。特に間接遷移半導体である Si が、ナノスケールになると電子と正孔が効率よく閉じこめられることで発光素子 (Light-Emitting Diode ; LED) が実現され、これらは粒子サイズをさらに小さくすることで緑色 (直径 1.5nm)、青色 (直径 1.0nm) の発光も可能となる^[179]。また電子素子と光素子を同一の Si チップに形成できることから、これらの技術には大きな期待が寄せられている。

このようにナノ粒子はバルクとは異なる挙動を示すことが知られており、ダウンサイズ (down size) 効果^[180] というメリットだけでなく、バルクでは発現しない新規な特性を持っており、粒子の持つ特性だけでなく作製・合成法や評価法、理論的解明を含めて活発な研究が続けられている。

また微粒子を観察するために、従来からの用いられる装置としては限外顕微鏡がある。限外顕微鏡の原理は、チンダル (Tyndall) 現象⁽ⁱⁱⁱ⁾を利用したものであるが、やはり光学顕微鏡や電子顕微鏡などと同様にナノ粒子の物性評価に適してはいない。

表 4.2 に、それぞれの大きさの違う粒子を観察する手段ならびに光学的性質をまとめる。

(iii) 暗視野の中に置いた微粒子の浮遊した液に横から強い光を当てることで、粒子表面での反射光が互いに散乱するため、粒子の数や運動、光路が観測できる現象^[181]。

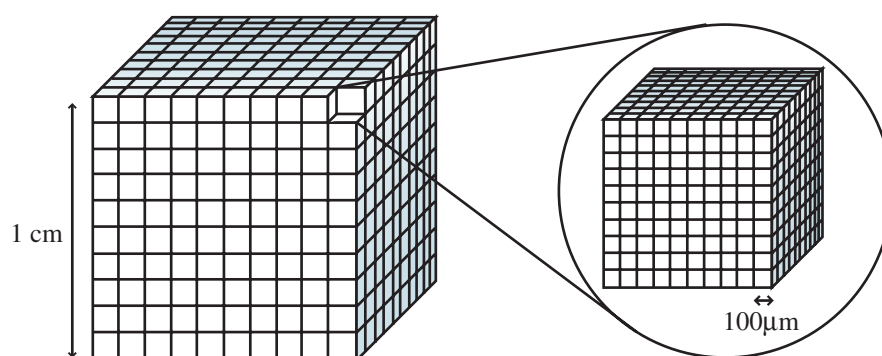


図 4.1: 立方体の分割に伴う表面積の変化

表 4.1: 立方体の分割に伴う表面積の変化

1 辺の長さ	立方体の数	全表面積
1 cm	1 個	6 cm ²
1 mm (1000 μm)	10 ³ 個	60 cm ²
100 μm	10 ⁶ 個	600 cm ²
10 μm	10 ⁹ 個	6000 cm ²
1 μm (1000 nm)	10 ¹² 個	6 m ²
100 nm	10 ¹⁵ 個	60 m ²
10 nm	10 ¹⁸ 個	600 m ²
1 nm (10 Å)	10 ²¹ 個	6000 m ²

表 4.2: 大きさの違う粒子の特徴

	原子・分子・イオン	コロイド粒子	光学顕微鏡的粒子
粒子の大きさ	<10 Å	10~1000 Å	約 2000 Å
観察手段	原子間力顕微鏡 (形が分かる) 電子顕微鏡 (存在が分かる)	電子顕微鏡 (形が分かる) 限外顕微鏡 (存在が分かる)	光学顕微鏡 (形が分かる)
濾過	セロハンを通る	濾紙を通るが、セロハンを通らない	濾紙を通らない
溶液の光学的性質	透明・チンダル現象を示さない	チンダル現象を示す	強く濁る
溶液	真の溶液	コロイド溶液	

4.1.2 作製方法

PVA 膜と PS ナノ粒子の混合試料の作製方法を図 4.2 に示す。水溶性ポリマーである PVA (重合度 500 程度、和光純薬工業社製) に対して、溶媒 (水) の量を調整することで、濃度が決定できる。また重合度 500 程度の PVA 粉末を用いることで、10% 程度の水溶液までなら、比較的容易に作製できる^(iv)。

この水溶液に、PS (polystyrene) コロイド溶液 (直径 200nm (MITUBISHI KASEI 社製) および直径 40nm (MAGSPHERE 社製)) を数滴、滴下して十分に混ぜることで混合溶液を作製する。

その後、この混合溶液をスピンコータ (spin coater) (K-359 : 共和理研社製) にセットされたガラス基板に滴下し、回転数 3000rpm を 90 秒間保持する条件下でスピンコーティング (spin coating) を行う。その後、自然乾燥 (数時間) を経て、ナノ粒子が分散した SNOM 用試料が完成する。

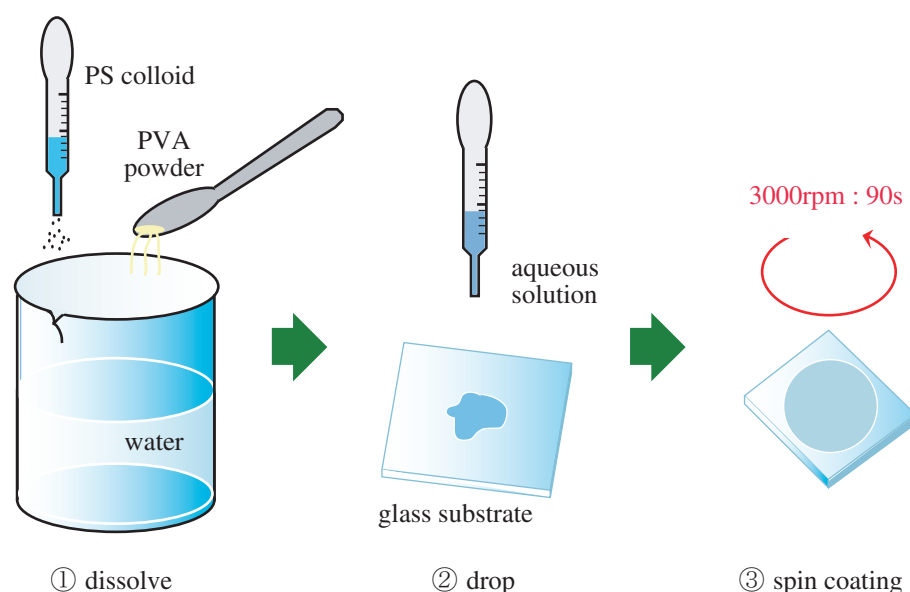


図 4.2: 作製方法

ここで試料の膜厚はスピンコート時の回転数と時間、ならびに溶液濃度に依存することになる。しかしながら、回転数と時間による膜厚制御は再現性において問題があるため、溶液濃度を変えることで膜厚制御を行った。およその膜厚は 4% の水溶液で 30nm、9% の水溶液では 300nm であった。

^(iv)PVA は分子内に水酸基 (-OH) を多く持つため、水に溶けやすい性質を持つ^[182]。

4.1.3 観察結果

PVA 膜のみの試料、直径 200nm の PS ナノ粒子を分散させた試料、PVA 膜中に直径 200nm の PS ナノ粒子を埋包した試料といった 3 つの試料を作製し、それぞれの観察結果を示し、比較することで装置評価を行う。

また直径 40nm の PS ナノ粒子を PVA 膜上に分散させた試料、その後に PS ナノ粒子を取り除いた試料の観察結果を示すことで、本研究装置の分解能評価を行う。

ちなみに直径 200nm の PS ナノ粒子および直径 40nm の PS ナノ粒子は、光学顕微鏡では分解能を超えているため、その存在を確認することはできない。

PVA 膜+PS ナノ粒子 (直径 200nm) 試料

第 4.1.2 節に示した方法で作製した直径 200nm の PS ナノ粒子を分散させた試料、そのほか PS ナノ粒子を含まない PVA 膜のみの試料、PS ナノ粒子を分散させた試料にさらに PVA 水溶液のみを滴下しスピコート (多重コート) によって、表面が平坦で PS ナノ粒子を埋包している試料を作製した。

これら 3 種類の試料の構造模式図および表面形状像、SNOM 像の観察結果をそれぞれ図 4.3 (a) PVA 膜のみの試料、(b) PS ナノ粒子が表面にある試料、(c) PS ナノ粒子を内包する試料としてまとめて示す。

まず PVA 膜だけの試料と PS ナノ粒子の分散試料を比較する。表面形状像において、200nm 程度の大きさの PS ナノ粒子が明瞭に確認される。SNOM 観察においては、レーザ光を試料背面から全反射条件を満たすように入射しているが、図 4.3 の (b) においてはレーザの入射方向と垂直方向に干渉縞が現れている。この干渉縞は、PVA 膜だけの試料では観察されないことから、表面に突き出た PS ナノ粒子による散乱光によって形成されたと考えられる。

また PVA 膜だけの試料と PS ナノ粒子を内包する試料は、ともに試料表面がフラットであることが、その表面形状像において確認できる。一方、SNOM 観察像においては、PS ナノ粒子を内部に含む試料にのみ、コントラストが確認される。このコントラストは PS ナノ粒子の存在による局所的な屈折率の違いによるとも考えられるが、明確に PS ナノ粒子の大きさに対応するような像ではない。

ここで PS ナノ粒子を内部に含む試料においては、直径 200nm の PS ナノ粒子を完全に内包するために、300nm 以上の膜厚の PVA 膜をコートが必要となる。これは図 4.4 で示したように、厚く塗布しないと完全には埋包されず、PS ナノ粒子の歪みとなり表面形状で確認されてしまうのである。その結果、PVA 膜の内部で光が拡散してしまい、PS ナノ粒子を反映するような明瞭なコントラストが得られないと考えられる。

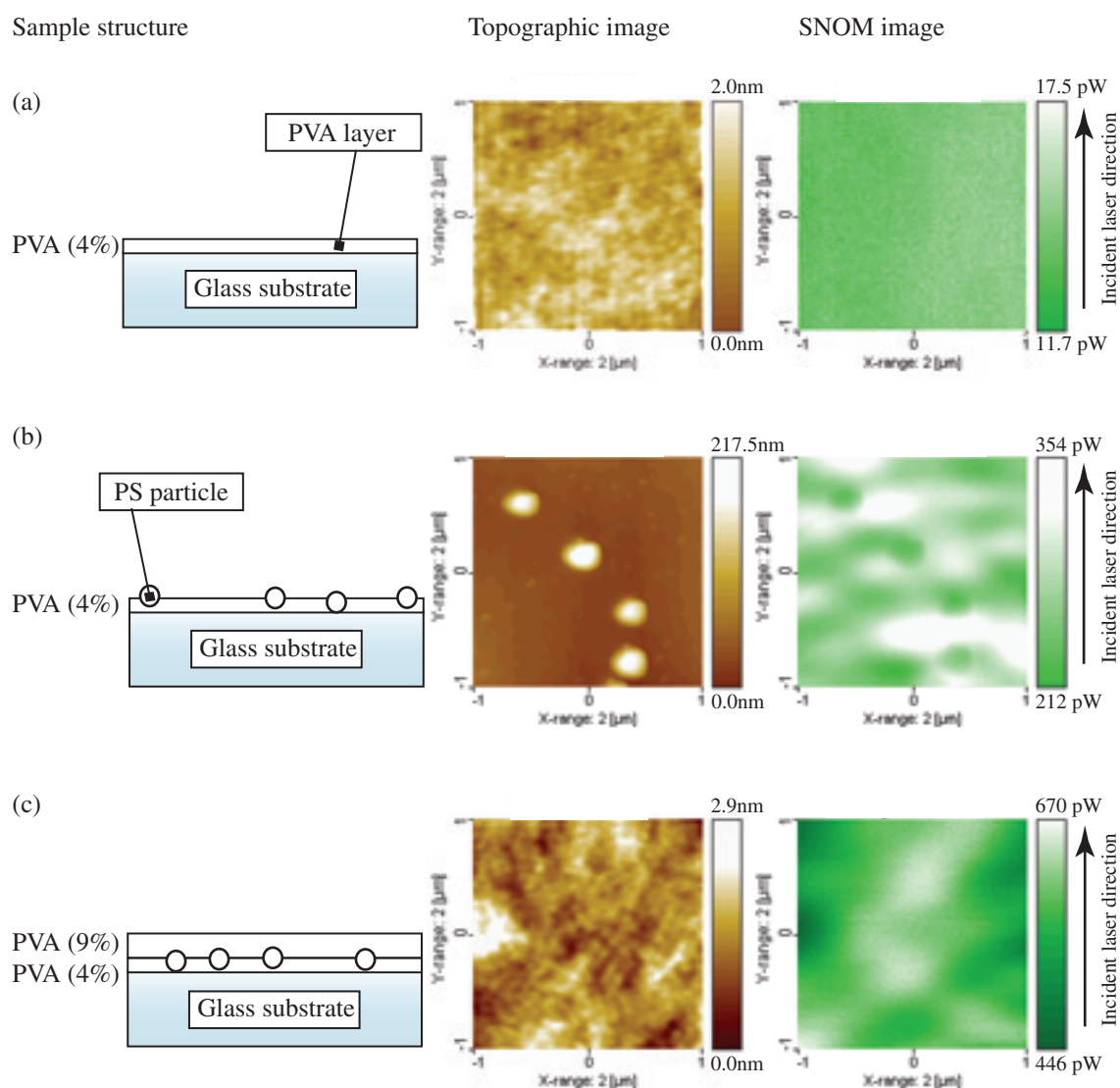


図 4.3: SNOM 評価用試料の観察結果 (a) PVA 膜のみの試料 (b) PS ナノ粒子が表面にある試料 (c) PS ナノ粒子を内包する試料

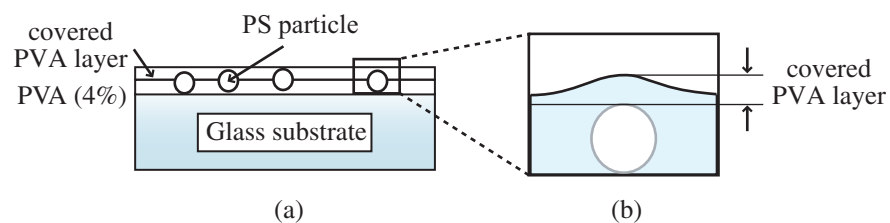


図 4.4: PS ナノ粒子を覆った評価サンプル (a) 構造模式図 (b) 拡大図

図 4.3 の (b) の SNOM 像で観測されている干渉縞について考察するために、図中に示した 4 点から球面波が広がることで形成される干渉縞のシミュレーション計算^{[183],[184]}の結果を図 4.5 (b) に示す。比較のために図 4.5 (a) SNOM 像を合わせて示す。

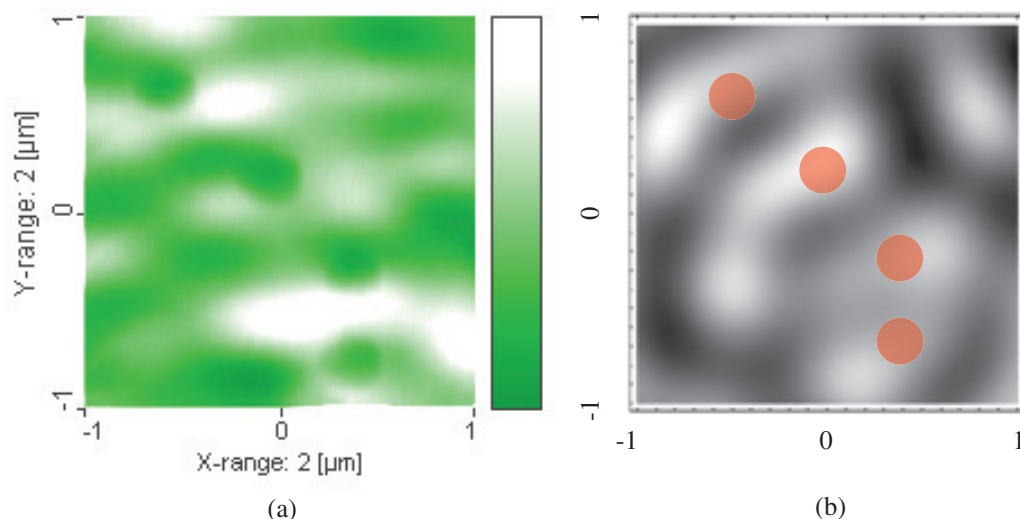


図 4.5: SNOM 評価用試料 (a) SNOM 像 (b) シミュレーション計算結果

図 4.5 (a) の SNOM 像と (b) シミュレーション計算結果を比較する。シミュレーション計算での干渉縞の間隔は、SNOM 像における干渉縞の間隔と、ほど良い一致が見られており、散乱光による干渉縞であることを裏付ける結果となった。

ただし細部においては相違がある。その理由としてシミュレーション計算は、4 点からのみの球面波の干渉縞でしかなく、実際の観察試料では周りに存在するナノ粒子からの散乱光も干渉に寄与している。さらに入射レーザー光の方向といったパラメータも含まれていないためである。

PVA 膜+PS ナノ粒子 (直径 40nm) 試料

PS の直径が 40nm のナノ粒子を用いて、同様に PVA 膜による SNOM 評価試料を作製した。作製試料の断面模式図を図 4.6 に示す。また作製した PVA 膜+PS ナノ粒子 (直径 40nm) 試料の観察結果を図 4.7 に示す。

図 4.7 (a) 表面形状像における PS ナノ粒子は、その直径が 70nm 程度であると観測されている。これは本来の 40nm 以上の大きさよりも大きいのが、図 4.6 (b) 拡大図に示したように、表面張力によって PVA 膜が広がっているためである。

また図 4.7 (b) SNOM 像では、直径 40nm のナノ粒子によって表面走査に際して探針試料が上下することに起因する、形状効果によって SNOM 像におけるコントラストが得られている。

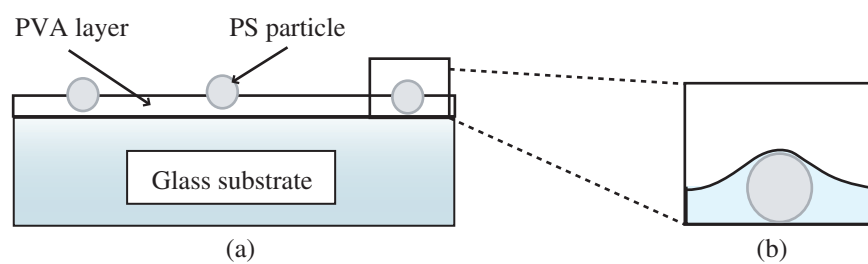


図 4.6: 直径 40nm の PS ナノ粒子を用いた SNOM 用試料 (a) 断面模式図 (b) 拡大図

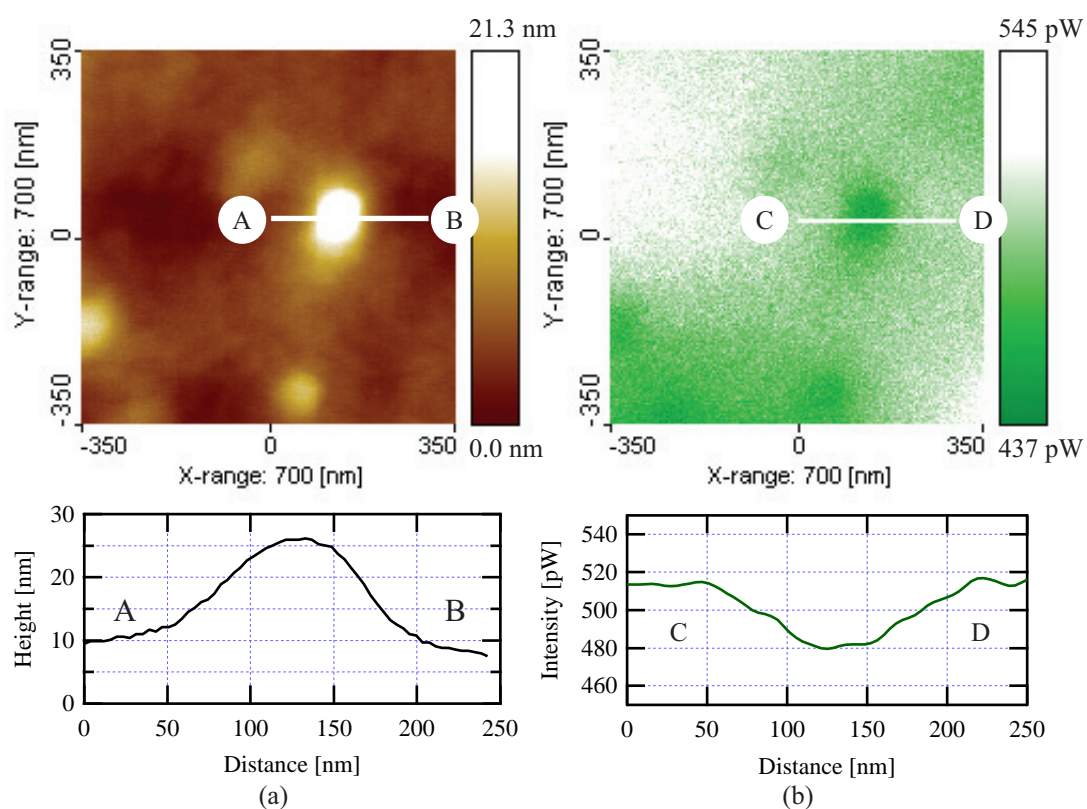


図 4.7: PS ナノ粒子による凸形状試料の観察結果 (a) 表面形状像 (b) SNOM 像

次に直径 40nm のナノ粒子を取り除くことで、凹上試料を作製した。ナノ粒子のみを取り除く方法は、エタノール (ethanol) を含ませた綿棒で、試料表面を軽く拭くことでナノ粒子を取り除くことができる。図 4.8 に試料の断面模式図を示す。また図 4.9 に観察結果を示す。

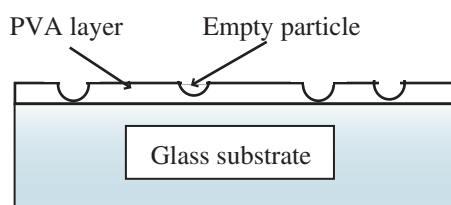


図 4.8: 直径 40nm の PS ナノ粒子を取り除いた SNOM 用試料の断面模式図

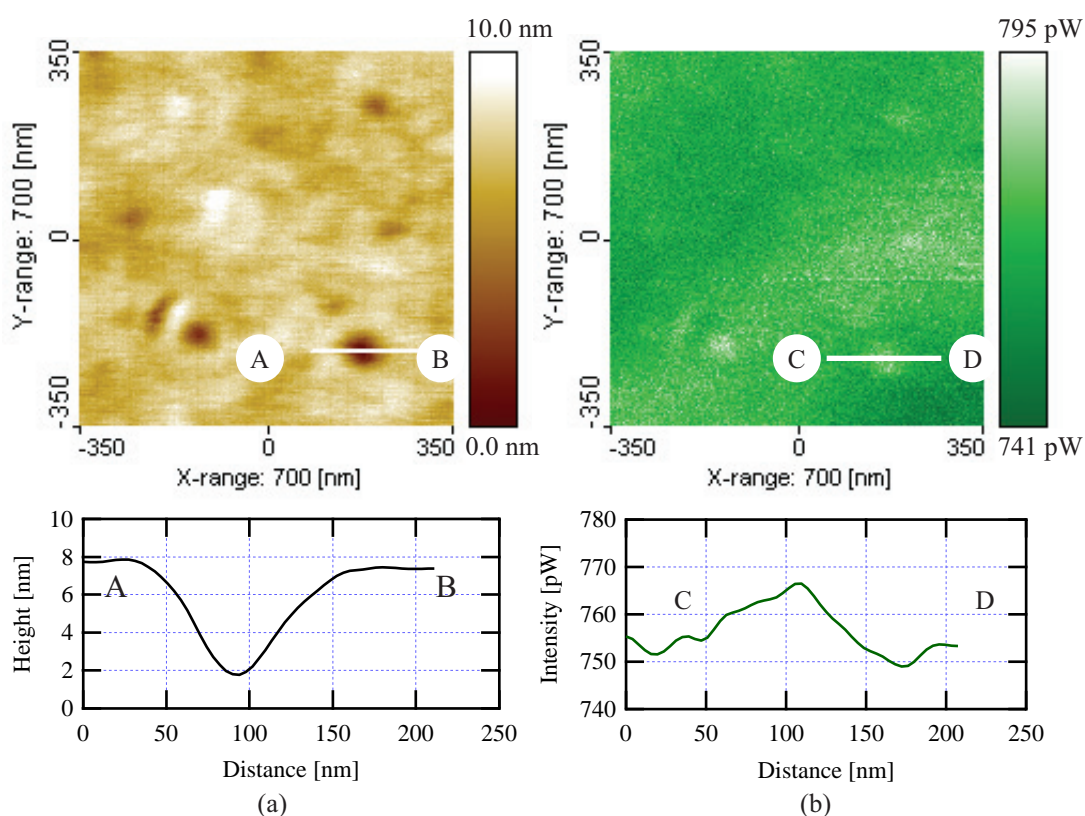


図 4.9: PS ナノ粒子による凹形状試料の観察結果 (a) 表面形状像 (b) SNOM 像

図 4.9 (b) SNOM 像では、直径 40nm のナノ粒子によって探針試料が上下することで、形状効果に起因する像が得られている。ここで示した凹形状の SNOM 用試料は、凸形状とはコントラストが逆転している。このように直径 40nm の PS ナノ粒子に起因して、探針先端の高さ変化に伴う微小な光強度変化が感度良く検出できている。

4.2 Au+PS 粒子の混合分散試料

ナノ粒子を分散させた試料では、SNOM 像において探針先端が上下することで得られる形状効果が顕著に表れているが、微小な光強度変化が感度良く検出できた。

しかしながら、材料固有の光学特性を検出ができていないのかは判断できない。そこで材質の違う 2 種類のナノ粒子を分散した試料の作製手法を確立し、その観察結果より装置の性能評価を行う。

4.2.1 作製方法

Au+PS 粒子の混合分散試料の作製方法を図 4.10 に示す。まず Au コロイド溶液（直径 100nm、フナコシ社製）および PS コロイド溶液（直径 100nm、MAGSPHERE 社製）を混合したものを ITO（Indium Tin Oxide）/glass 基板（ITO 膜厚:150nm、山容真空社製）に滴下し、自然乾燥させる。図 4.11 に、作製した Au+PS 粒子の混合分散試料の断面模式図を示す。

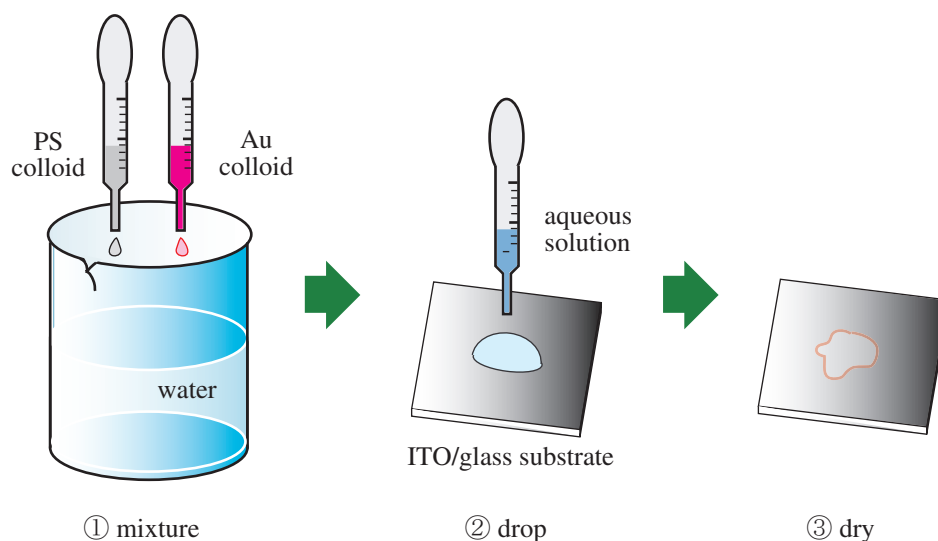


図 4.10: 作製方法

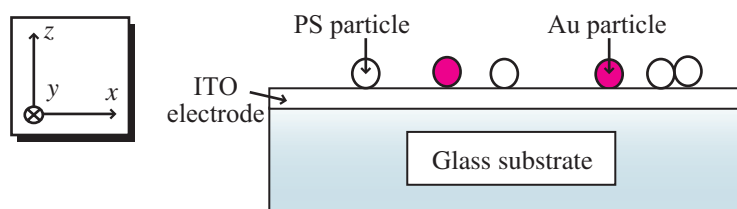


図 4.11: Au+PS 粒子の混合分散試料の断面模式図

4.2.2 光学顕微鏡と電子顕微鏡による観察

図 4.12 に Au+PS 粒子の混合分散試料の光学顕微鏡による観察像を示す。ここで用いている 2 種類のナノ粒子は、その直径が 100nm であり、可視光 (波長 500nm 程度) の回折限界より小さいため、従来の光学顕微鏡ではその存在を確認することはできない。

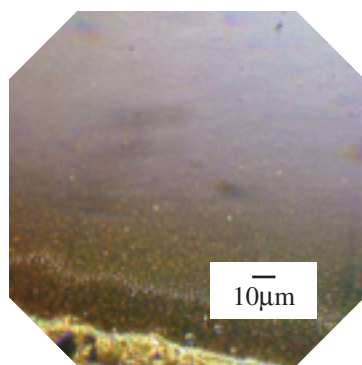


図 4.12: Au+PS 粒子の混合分散試料の光学顕微鏡観察

また作製した試料は、ITO 電極上に Au と PS のナノ粒子が分散しているため、SEM 観察を行うことができる。図 4.13 に SEM 観察による 2 次電子像ならびに EDS による C、In、Au の特性 X 線像を示す。

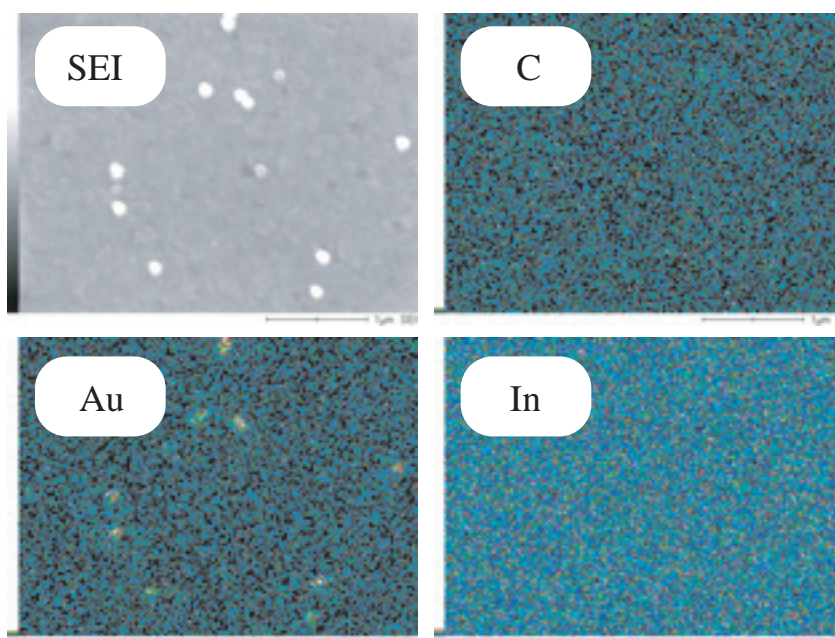


図 4.13: Au+PS 粒子の混合分散試料の SEM 観察

SEM 観察によって得られた 2 次電子像では、分散しているナノ粒子が共に直径 100nm と同一であることから、どの粒子が Au 粒子なのか、また PS 粒子なのかを識別することは難しい^(v)。

2 次電子像と合わせて得られる EDS による C、In、Au の特性 X 線像では、Au の特性 X 線像においてのみ、その分布が辛うじて確認することができる。100nm は EDS の理論分解能（理論計算では 80nm 程度）と同程度である（付録 B 参照）が、特性 X 線像は信号を積算して得られることから、理論分解能と同程度のサイズであっても検出され、像が得られたと考えられる。

4.2.3 SNOM+KFM の同時観察

本研究装置は AFM のほか SNOM、そして KFM として動作する。そのため表面形状と同一箇所での SNOM および KFM 観察を行うことができる。

PZT 薄膜カンチレバーを用いたダイナミックモード AFM による表面形状像、表面電位像、SNOM 像の観察結果を図 4.14 に示す。まず図 4.14 (a) 表面形状像からは SEM 像と同様に、ナノ粒子の識別を行うことはできない。

次に 4.14 (b) 表面電位像では、Au ナノ粒子は明るく表示されている。しかしながら、PS ナノ粒子に対応する部分には電位コントラストが形成されていない。このようなコントラストの成因には、まず Au ナノ粒子においては電荷の移動などによって電位が高く検出され、PS ナノ粒子は絶縁体であるため表面電位が不安定であり、Au ナノ粒子との相対的な信号が小さくなるためであると考えられる。

ここで 2.5.1 節で述べたように、PZT 薄膜カンチレバーにはシールドが施されていないため、散乱光が同時に検出されることで得られる SNOM 像の解釈を難しくしている。実際に得られる SNOM 像は図 4.15 (a) である。そのため FFT (Fast Fourier Transform) によってハイパスフィルタリング (high pass filtering : HPF) 処理を行い干渉縞を消去した SNOM 像が図 4.15 (b) FFT 像である。

図 4.14 (c) SNOM 像では、Au のナノ粒子は高い屈折率を持っており、そのため明るく表示されている。高い屈折率はプラズモン (plasmon)^(vi) の振動による効果である。また PS ナノ粒子は探針先端の上下することによるコントラストが成因、つまり試料表面から探針先端が離れる ($z > 0$) ことにより、暗く検出されていると考えられる。これらを模式的に表したのが図 4.16 である。

ただしコントラストの成因については、様々な要因が複合的に関与していることが考えられるため、現段階では結論を即断できない点がある。しかしながら、このような実験結果が事実として得られたことは重要である。したがって、本研究装置によるナノスケールでの光学・電気特性評価が有用であると言える。

^(v) 構成元素に起因する 2 次電子放出能の違いにより、若干コントラストが違う。また PS コロイド溶液のみに含まれている界面活性剤の影響も考えられる。

^(vi) 金属中では自由電子の粗密波であり、平面波として伝搬する。

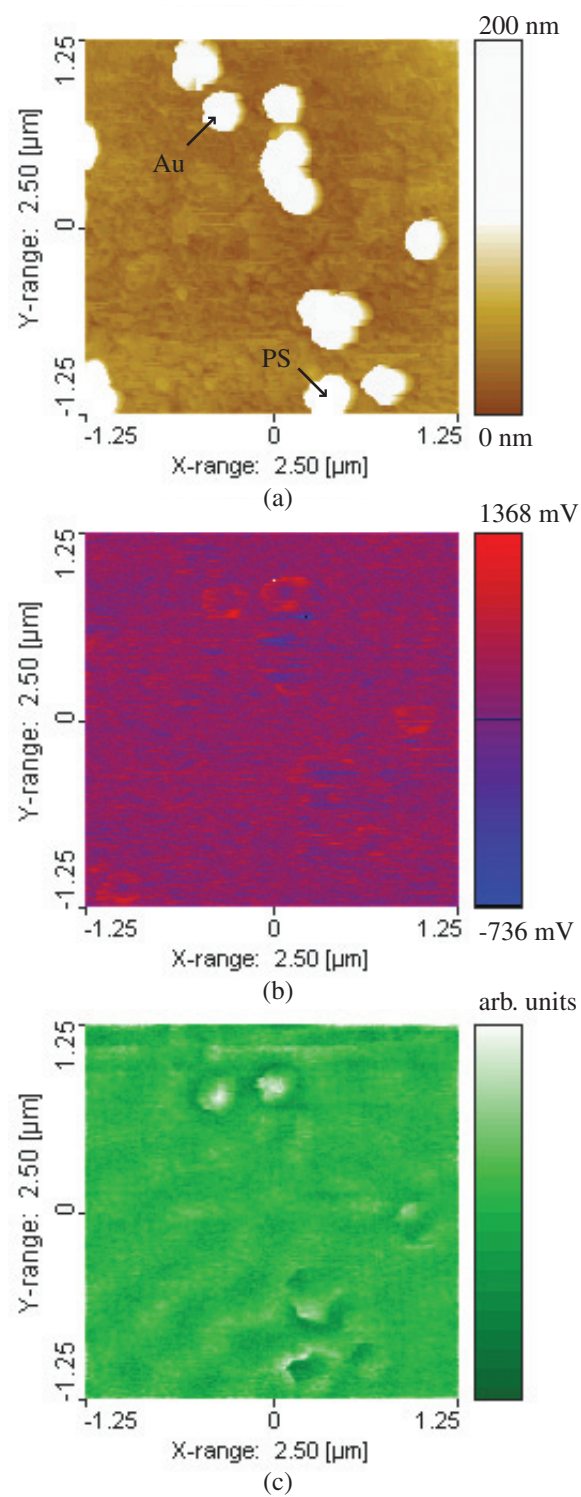


図 4.14: Au+PS 粒子の混合分散試料 (a) 表面形状像 (b) 表面電位像 (c) SNOM 像

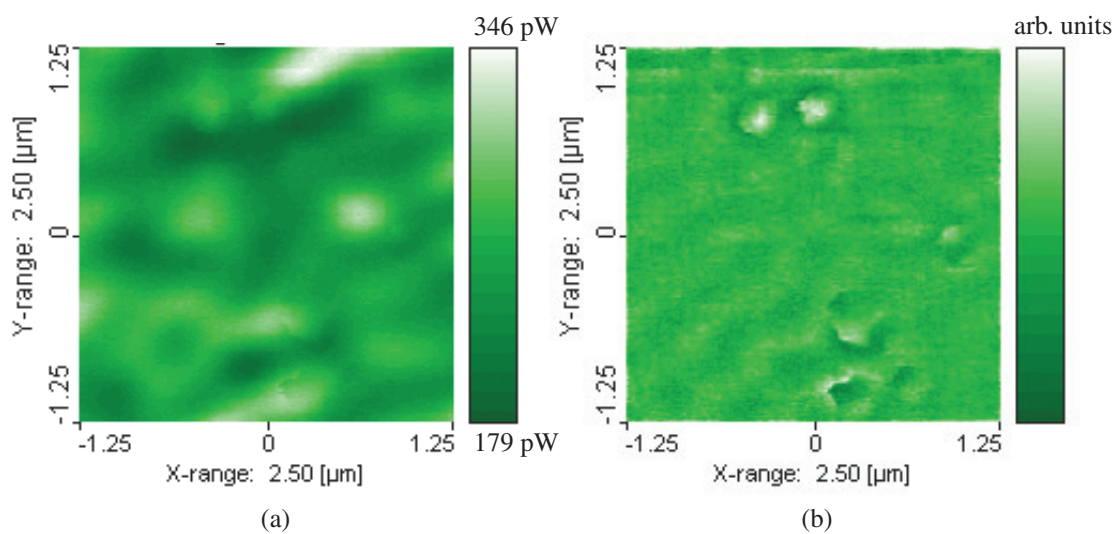


図 4.15: Au+PS 粒子の混合分散試料の SNOM 像 (a) 処理前 (b) 処理後

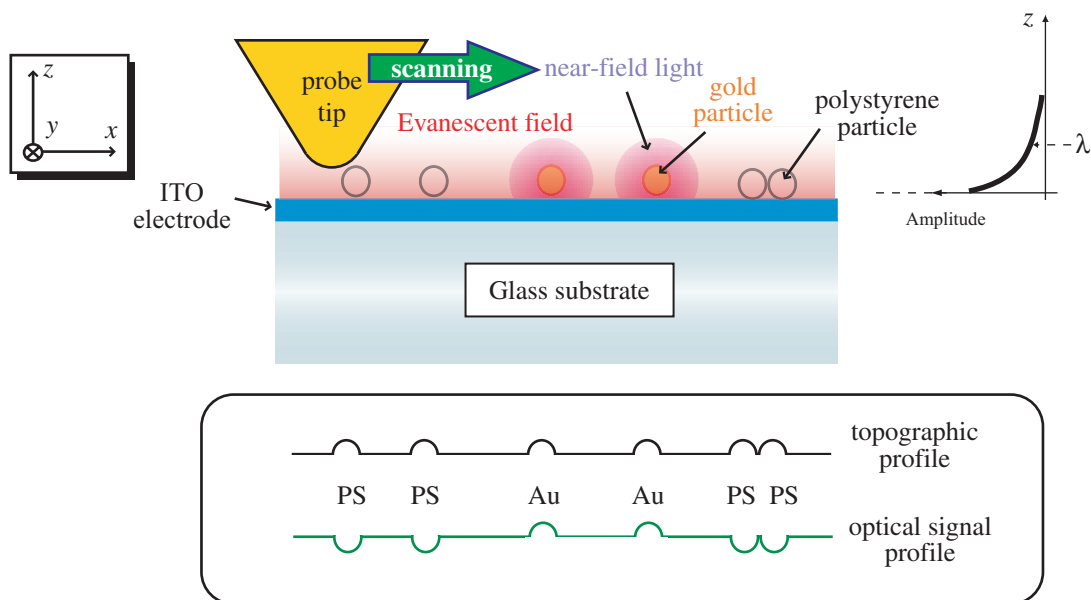


図 4.16: SNOM 像において明るく検出される理由

4.3 M5T 単分子膜

有機 EL (Electro-Luminescence) 素子や有機 FET (Field Electron Transistor) などの応用として、その配向制御性の良さ、ならびに高い電子活性によって注目されている π 電子共役系材料がある^{[185]–[187]}。

PZT 薄膜カンチレバーを用いたダイナミックモード AFM によるナノスケール評価の適用例として π 電子共役系材料、その中のチオフェン低重合体であるオリゴリオフェン 5 量体 (dimethyl quinque thiophen : M5T) を試料に用いる (図 4.17 参照)。

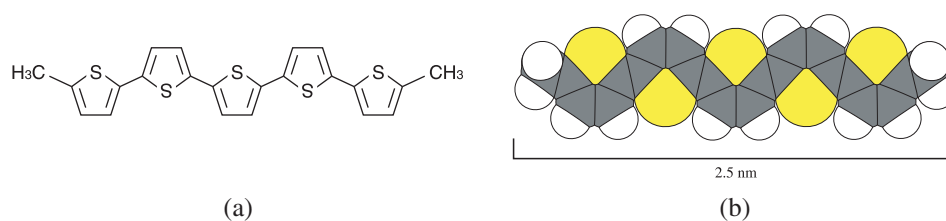


図 4.17: M5T の分子モデル (a) 組成図 (b) 構造模式図

この M5T の単分子膜を真空蒸着法によって Pt/ Al_2O_3 基板上に成膜する。実際に成膜された M5T 単分子膜の表面形状像と構造模式図を示す。1 分子の分子長は約 2.5nm であり、Pt 基板上では M5T 分子は基板に対して長軸方向をほぼ垂直にしたまま 2 次元膜を形成することが分かっている^{[140],[188]}。

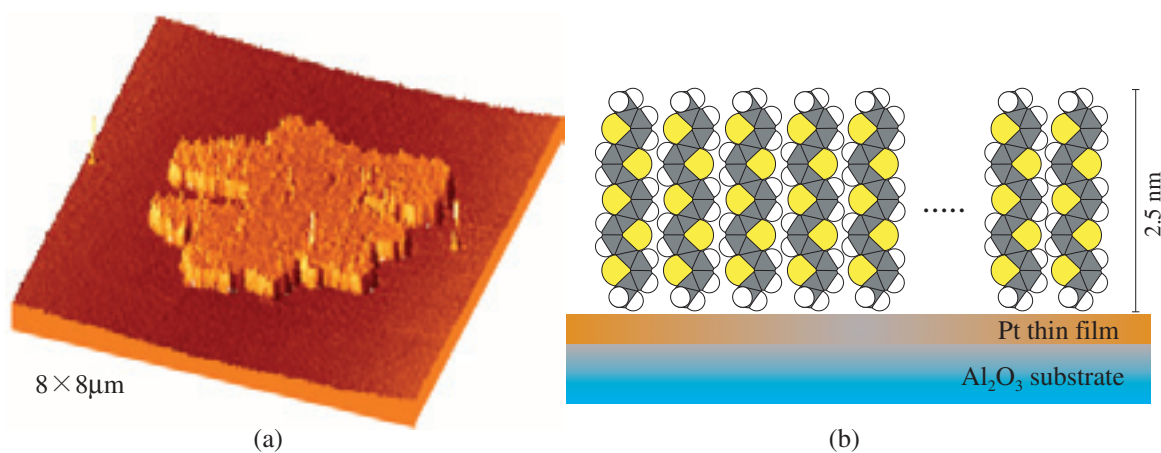


図 4.18: M5T 単分子膜 (a) 表面形状像 (b) 構造模式図

以下に観察試料として用いる M5T 単分子膜の作製方法ならびに、SNOM+KFM の同時観察、赤色光照射時の KFM 観察結果を示す。

4.3.1 作製方法

Al_2O_3 基板にアニール処理によって清浄表面を作製する（第 3.3.4 節参照）。その後、下部電極として Ta/Pt 膜をスパッタ装置（KE702-KY410 型：ケーサイエンス社製）によってスパッタリングによる成膜を行う。

この際に、必要以上に Pt 膜を厚くすると SNOM 観察のエバネッセント光照明を行うためにレーザ光が試料を透過しなくなる。しかし逆に Pt 膜を薄くすると電極として抵抗が大きくなってしまふのが問題となる。そのため、数 nm 程度の Pt 膜を形成する。

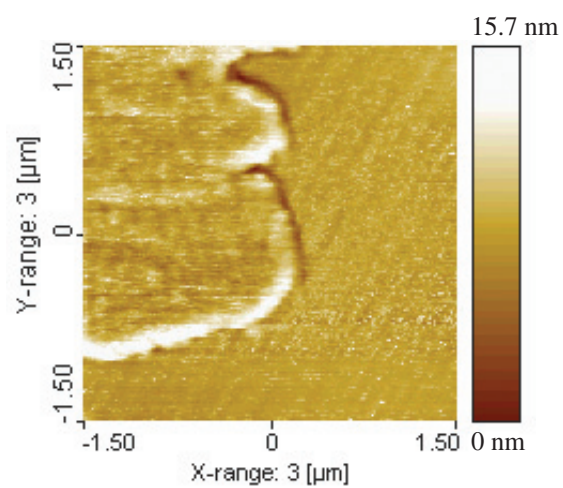
この Pt/ Al_2O_3 基板上に、真空蒸着装置（VPC-260F：アルバック社製）により M5T 単分子膜を成膜することで観察試料が作製される。

4.3.2 SNOM+KFM の同時観察

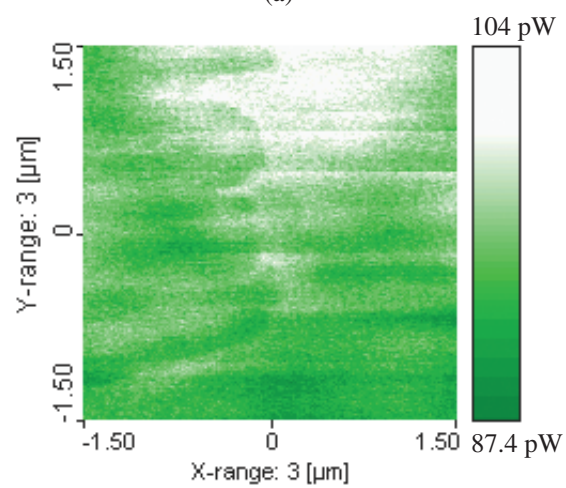
作製した M5T/Pt/ Al_2O_3 試料の同一箇所での KFM および SNOM 観察を行う。それぞれ（a）表面形状像、（b）表面電位像、（c）SNOM 像を図 4.19 として示す。

表面電位像からは M5T 単分子膜が基板よりも約 100mV 程度、電位が高いこと確認される。これは Pt の仕事関数 5.29~5.65eV、M5T のイオン化ポテンシャルは 4.81eV と報告されており^[140]、仕事関数の値とイオン化ポテンシャルの値を比べると、M5T 膜から Pt に電子が移動し、エネルギー平衡になると考えられる。結果として、界面に M5T が正になるような界面ダイポールが形成されたのを表面電位像は示唆している。

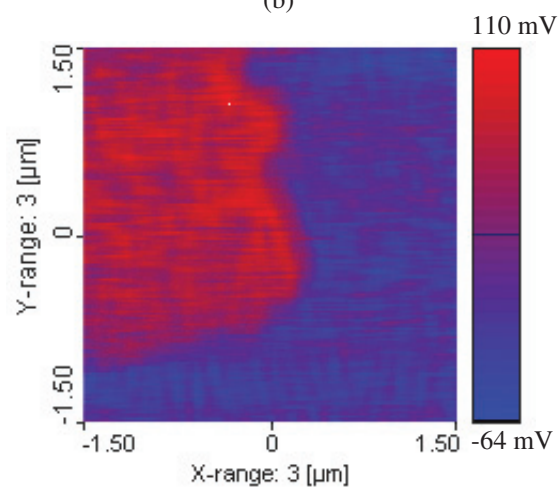
次に SNOM 像においては、単分子膜上を走査する際の探針先端のアーティファクト（形状効果）である可能性が高い。そのため直ちに有意な結果を示しているとは言い難い。しかしながら、実際の有機 EL 素子などを観察していくことで、例えば界面での発光機構の解明に役立つものと期待できる。



(a)



(b)



(c)

図 4.19: M5T 単分子膜の観察結果 (a) 表面形状像 (b) 表面電位像 (c) SNOM 像

4.3.3 赤色光照射時のKFM観察

PZT 薄膜カンチレバーによる KFM では、これまで述べたように微小変位検出に光を用いない。そのため従来の光学的な変位検出法を用いた AFM では、難しいとされている、試料に光を照射しながらの表面電位を評価することが可能となる。

赤色光照射時（波長:650nm、強度:約 8mW）の M5T 単分子膜の表面形状像ならびに表面電位像を図 4.20 に示す。図中の赤帯は、赤色光照射を観察時の走査において時系列で合わせたものである。すなわち、この部分で赤色光が試料に照射されている。

ラインプロファイル（line profile）より、赤色光を照射することで直ちに電位が反転し、照射を止めるとゆっくりと通常の電位へと戻っていく過程を観測することができた。赤色光照射によって表面形状像には顕著な変化は見られないことから、この電位変化は赤色光の照射によるものと考えられる。

しかしながら、現段階では赤色光照射による電位変化は全ての試料に起こるわけではない。そのため電位変化は基板の酸化、界面付近の不純物の影響のほか、赤色光の照射を止めてから、ゆっくりと電位が戻っていく過程から何らかの構造変化を伴っている可能性がある。

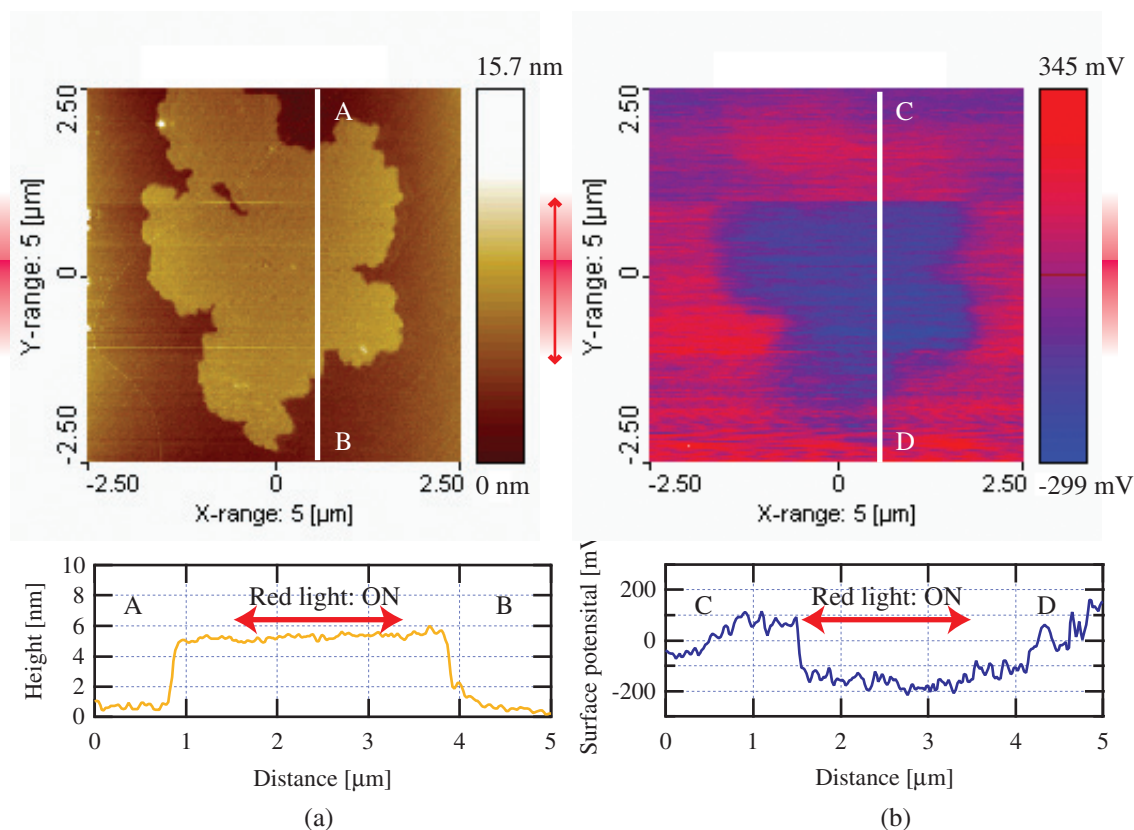


図 4.20: M5T 単分子膜の観察結果 (a) 表面形状像 (b) 表面電位像

4.4 強誘電体結晶

強誘電体のドメイン構造を理解することは、強誘電体を広く応用するためには欠かすことはできない。それは強誘電的特性がドメイン構造やドメイン壁の運動に依存しているためである。これまで実空間におけるドメイン観察は、偏光顕微鏡、荷電粒子による修飾（コロイド法）、エッチング、透過電子顕微鏡などが利用されてきた^[39]。特に偏光顕微鏡は試料の加工が不要であり、また動的な観察も可能であること、さらにその手軽さからもドメインの観察手法として定着している^[38]。

しかし偏光顕微鏡は、その分解能が光源の波長程度に制限されるため、薄膜試料や粒径の小さなセラミックス材料の観察には不十分である。そのため薄膜試料や最先端セラミックス材料のドメイン観察は、透過電子顕微鏡などによる手法に限られていた。

本研究装置は偏光顕微鏡をベースに構築されている。これにより、まさに偏光顕微鏡で見ている領域を直ちに AFM 観察することが可能である。さらに散乱型 SNOM として利用することで、光の回折限界を超えた微小光学像を観察することができる。

以下では PbTiO_3 (PTO) 単結晶、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) 単結晶の 2 種類の強誘電体結晶を観察試料に用いる。また偏光顕微鏡による観察結果と本研究装置によって画像化される表面形状像および SNOM 像を比較する。

4.4.1 PTO 単結晶

PTO 単結晶は典型的（室温で正方晶系に属し、a 軸と c 軸で強い異方性）なペロブスカイト構造の変位型強誘電体である。また PTO 単結晶は Mn の添加の有無によりドメイン形成の様子が異なる。ここでは図 4.21 に示すような 90° a-c ドメイン構造の PTO 単結晶（Mn の添加無し）を観察する。

作製方法

観察に用いる PTO 単結晶は、フラックス（flux）法^(vii)により作製されたものである。99.99%以上の純度を持つ粒状の酸化鉛（ PbO ）、酸化チタン（ TiO_2 ）を使用し、所定の割合（ $\text{PbO} : \text{TiO}_2 : \text{PbO (flux)} = 1 : 1 : 2.333$ ）で混合する。

その後、白金ルツボにて 1200°C で 3 時間保持し、その後 800°C まで 2°C/h の除冷、その後の室温までは 27°C/h で冷却される。単結晶試料の取り出しは、 HNO_3 水溶液中で煮沸し PbO を溶解させて、PTO 単結晶が取り出される^[189]。

(vii) 加熱した融液に溶かしこみ、徐々に冷却させながら（あるいは蒸発させながら）、過飽和溶液状態から結晶を析出・成長させる方法。

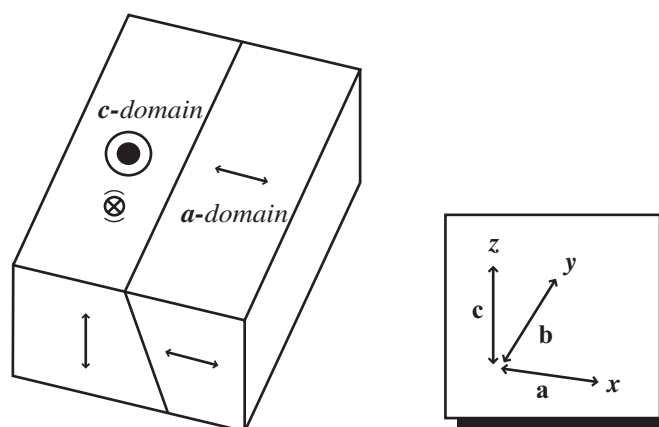


図 4.21: PTO 単結晶のドメイン構造

偏光顕微鏡による観察

光学顕微鏡による PTO 単結晶のドメイン構造の観察結果を図 4.22 に示す。それぞれ光学顕微鏡の偏光子と検光子は、図 4.22 (a) 開放ポーラー、(b) 直交ポーラーの状態である。直交ポーラー状態の光学顕微鏡による観察では、c ドメインは常に暗く見えることになる^[38]。そのため図 4.22 (b) の左半分の領域が c ドメイン領域であることが確認できる。

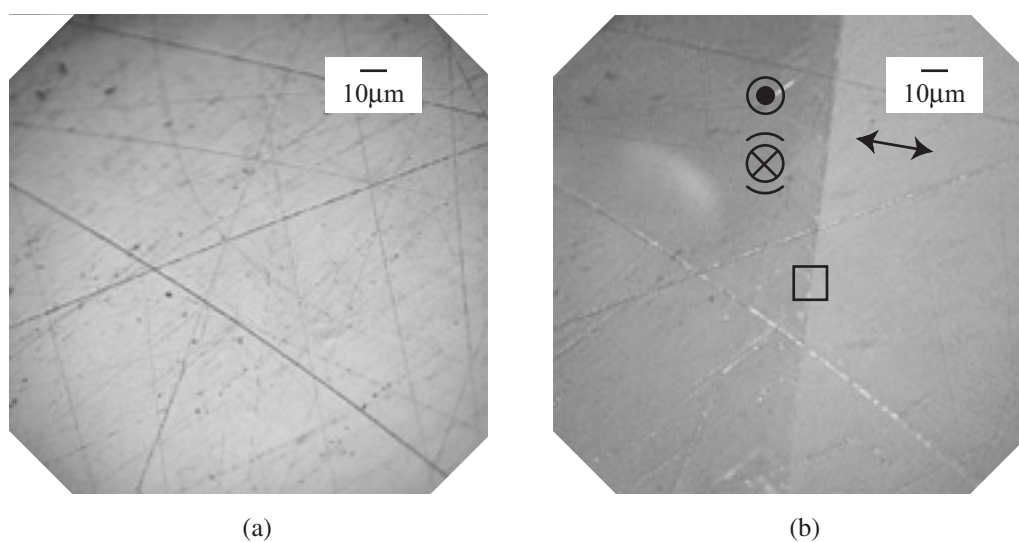


図 4.22: PTO 単結晶の光学顕微鏡像 (a) opened polars (b) crossed polars

AFMおよびSNOMによる観察

PZT 薄膜カンチレバーを用いたダイナミックモード AFM による、PTO 単結晶のドメイン構造の観察結果を図 4.23 に示す。図 4.23 (a) 表面形状像、(b) SNOM 像である。観察した領域は図 4.22 (b) に示した黒枠領域である。

まず図 4.22 (a) 表面形状像においては、PTO 単結晶を研磨した際のキズが確認される。それに対し、(b) SNOM 像では表面形状の影響のない光学コントラストが得られている。これは偏光顕微鏡の観察結果と良い一致を示している。

しかしながら、ドメイン境界を明確に示してはいない。これは PTO 単結晶の厚み方向 (z 軸) において (図 4.21 参照) 垂直にドメイン壁が形成されていないためである。それでも表面形状には相関のない、材料固有の光学特性を観察することができた。

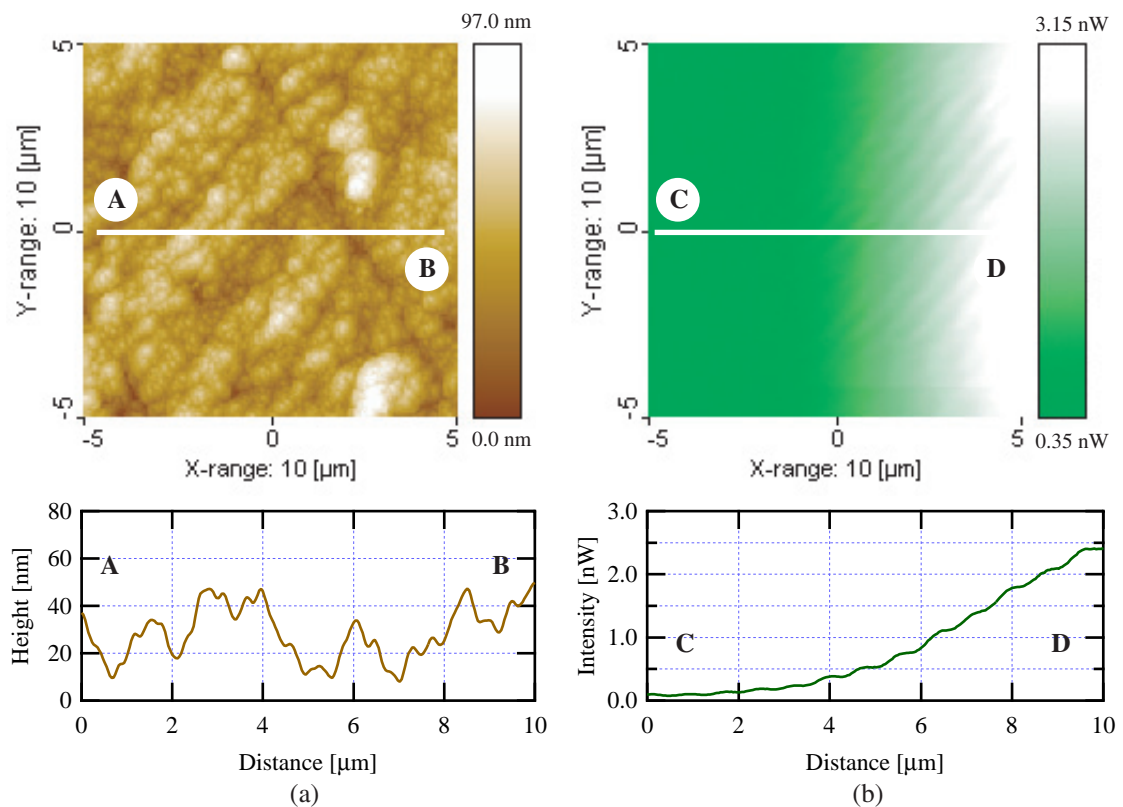


図 4.23: PTO 単結晶の観察結果 (a) 表面形状像 (b) SNOM 像

4.4.2 BIT 単結晶

Bi 層状構造強誘電体に属する BIT 単結晶は、一般的には機械的強度が劣るが、キュリー温度が高い、温度特性が良い、比誘電率が比較的低い、エージング (aging) 特性が良い、などの多くの特長を有している。

さらに圧電セラミックスの多くは鉛を含むが、鉛が環境へ及ぼす影響の懸念されている。すでに家電製品や自動車などでは、その使用が規制されており、「鉛フリーはんだ技術」などの研究が盛んに行われている^[190]。

そのため Bi 層状構造強誘電体などの非鉛材料 (セラミックス材料) は、各種フィルタ、セラミック発振子、超音波センサ、焦電センサ、インクジェットプリンタ (ink-jet printer) のヘッド (head) 部分、超音波モータなどのあらゆる圧電素子への応用が期待されている^(viii)。

ここで観察する BIT 単結晶は、結晶中に疑ペロブスカイト構造を含むために、様々な組成比の結晶において強誘電性を示す。また図 4.24 に示すような 90° a-a ドメイン構造を成していることが分かっている^[191]。

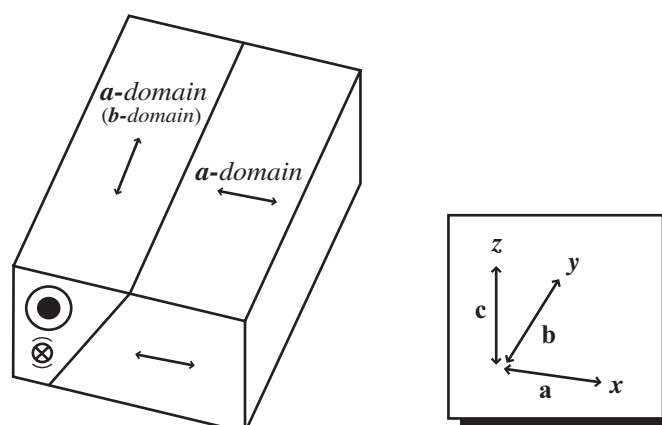


図 4.24: BIT 単結晶の構造

作製方法

観察に用いる BIT 単結晶はフラックス法により作製されたものである。99.99%の酸化粉末を所定の割合 (Bi:Ti=8:3:1) で混合する。その後、白金ルツボにて 1200°C で 20 時間保持し、 $1\text{--}3^\circ\text{C/h}$ の除冷により約 $10\times 10\times 0.1\text{mm}^3$ 程度の単結晶を得ることができる^{[191],[192]}。

(viii) 鉛系の代替材料が開発されていないこと、また安定な化合物であることなどから金属鉛とは区別され、電子セラミック部品中での鉛は除外されている。

偏光顕微鏡での観察

光学顕微鏡による BIT 単結晶のドメイン構造の観察結果を図 4.25 に示す。それぞれ偏光子と検光子は、図 4.25 (a) 開放ポラー、(b) 直交ポラーの状態である。直交ポラーの状態で観察を行うとドメイン境界を確認することができる。これはドメイン境界付近での歪が存在し、光が散乱されることで確認できる。

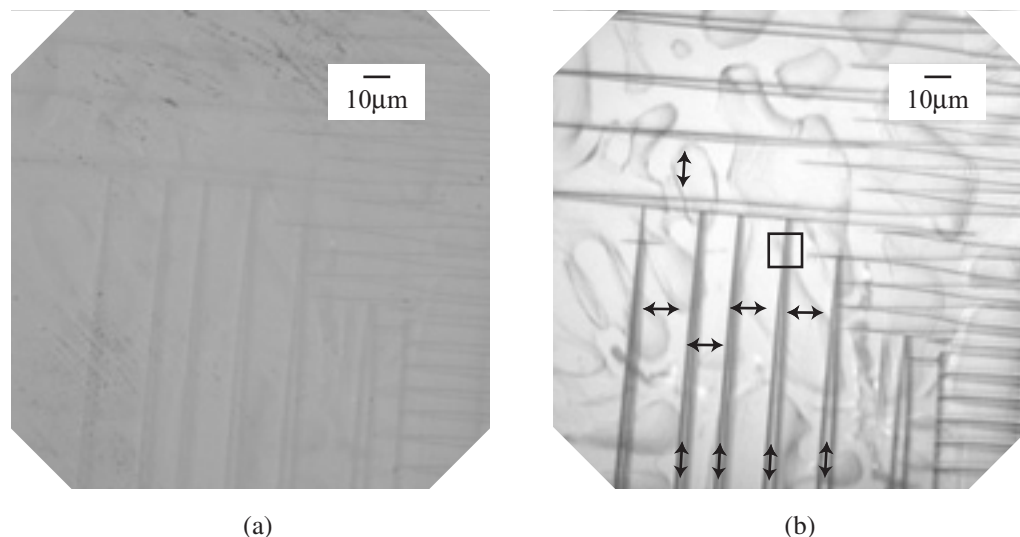


図 4.25: BIT 単結晶の光学顕微鏡像 (a) opened polars (b) crossed polars

AFM および SNOM による観察

PZT 薄膜カンチレバーを用いたダイナミックモード AFM による、BIT 単結晶のドメイン構造の観察結果を図 4.26 に示す。図 4.26 (a) 表面形状像、(b) SNOM 像である。観察した領域は図 4.26 (b) に示した黒枠領域である。(a) 表面形状像においては、BIT 単結晶の表面には、フラックス法による作製の際に付着すると思われる TiO_2 の過剰成分、あるいはダストが確認されるのみであり、境界付近の歪みは確認することはできない。(b) SNOM 像ではいくつかの帯状のコントラストが得られている。このコントラストの成因は未だ解明できていないが、組成比を反映している可能性がある。

以上のように、偏光顕微鏡では観察されない帯状のコントラストが SNOM 像においてのみ観察されたことから、偏光顕微鏡の分解能以上の光学像が得られていると言える。また PTO 単結晶と同様に、(a) 表面形状像と (b) SNOM 像に相関が見られないことから、材料固有の光学特性を観察・評価することができた、と結論づける。

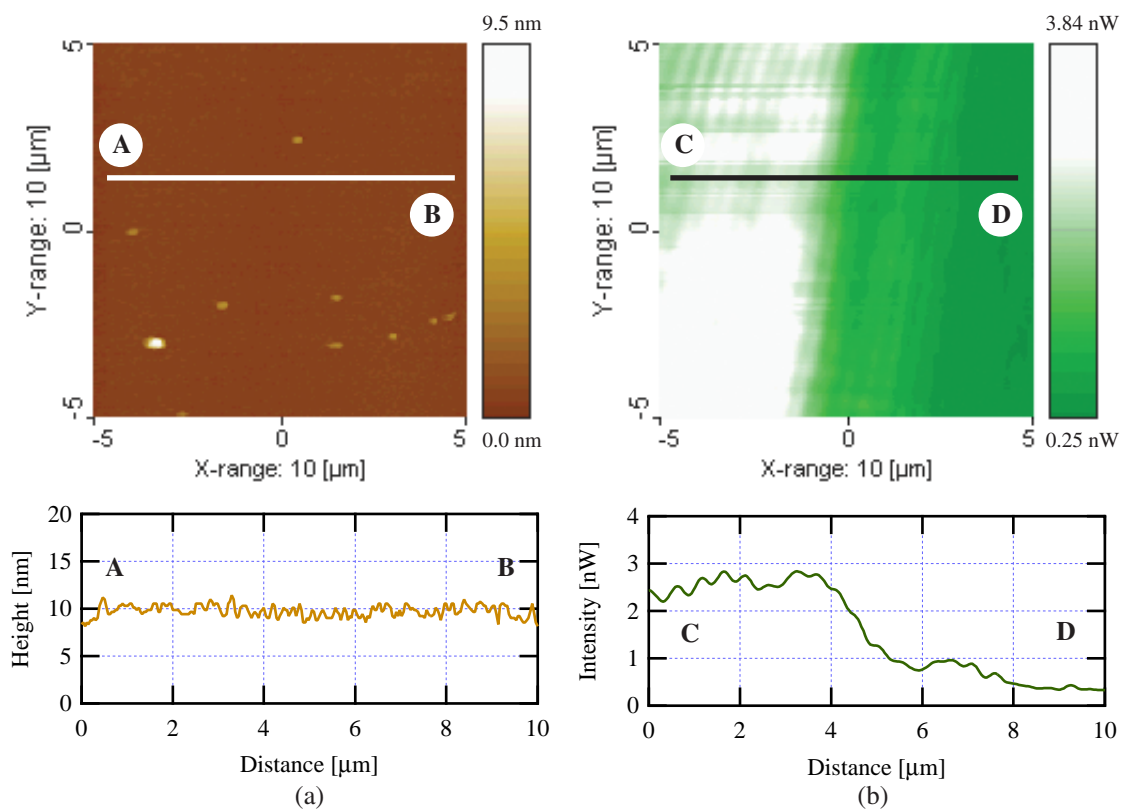


図 4.26: BIT 単結晶の観察結果 (a) 表面形状像 (b) SNOM 像

4.5 PZT 薄膜

先端電子材料分野で、不揮発性メモリや光スイッチに応用されている無機強誘電体 (PZT) 薄膜を観察試料に用いる。ここでは酸化物強誘電体について紹介し、観察試料の作製方法、構造評価を行った後、PZT 薄膜カンチレバーを用いたダイナミックモード AFM による分極反転処理を施した試料のナノスケール光学・電気特性評価を行う。

4.5.1 酸化物強誘電体

酸化物強誘電体の歴史は古いが、高い誘電率を持っていることから注目され、多くの強誘電体材料が研究されてきた。しかしデバイスとして使用する際に用いられたのは、セラミックスや単結晶といったバルク材料であった。

強誘電体薄膜は、自発分極を情報保持に用いた強誘電体薄膜メモリ^[34]のほかに強誘電体薄膜が併せ持つ圧電性・逆圧電性を利用したセンサ^[35]やアクチュエータ^[36]、さらに電気光学効果を利用したオプトエレクトロニクス素子^[37]への応用に関する研究・開発が続けられている。

4.5.2 作製方法と構造評価

ガラス基板に Pt/Ta を下部電極として 10nm 程度、RF マグネトロンスパッタリング法 (Ar 雰囲気下 0.4Pa、200°C) によって堆積する。次に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ を、PZT 薄膜と Pt 電極とのバッファ (buffer) 層として、図 4.27 に示すような PLD (Pulsed Laser Deposition) 法 (NO_2 雰囲気下 0.05Pa、600°C) により Pt/Ta/ガラス基板に堆積する。

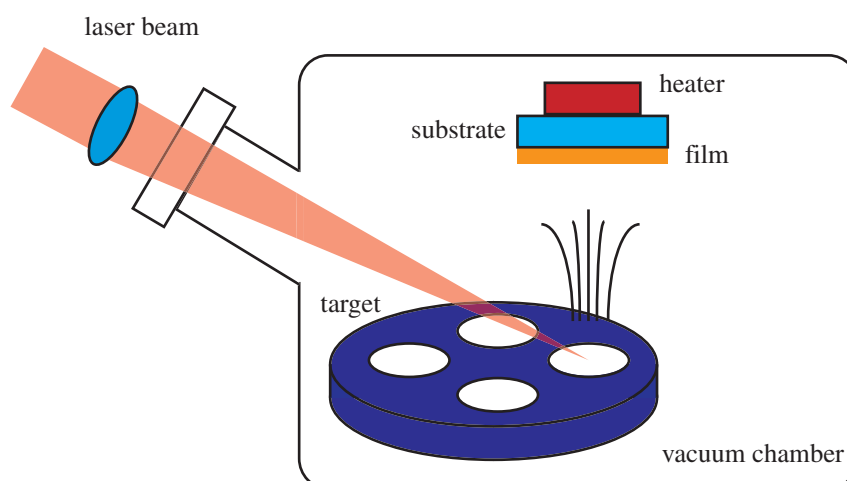


図 4.27: PLD 法による PZT 成膜

その後、先ほどと同様の PLD 法によって PZT 成膜を行い、観察試料 (PZT 薄膜試料) が完成する。以上の工程によって作製される PZT 薄膜試料の構造模式図を図 4.28 に示す。

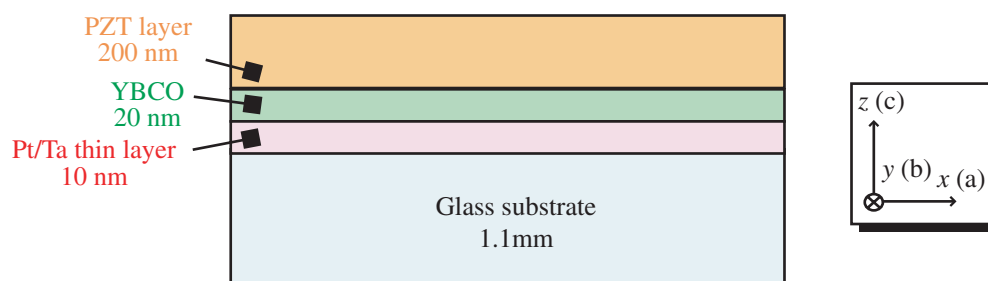


図 4.28: PZT 薄膜試料の構造

XRD 測定

高分解能 X 線回折装置 (SLX2500K : Rigaku 社製) によって測定される、PZT 薄膜の X 線回折スペクトルを図 4.29 に示す。得られた X 線回折スペクトルから、PLD 法によって成膜された PZT 薄膜は、良質な膜であることが確認できる。

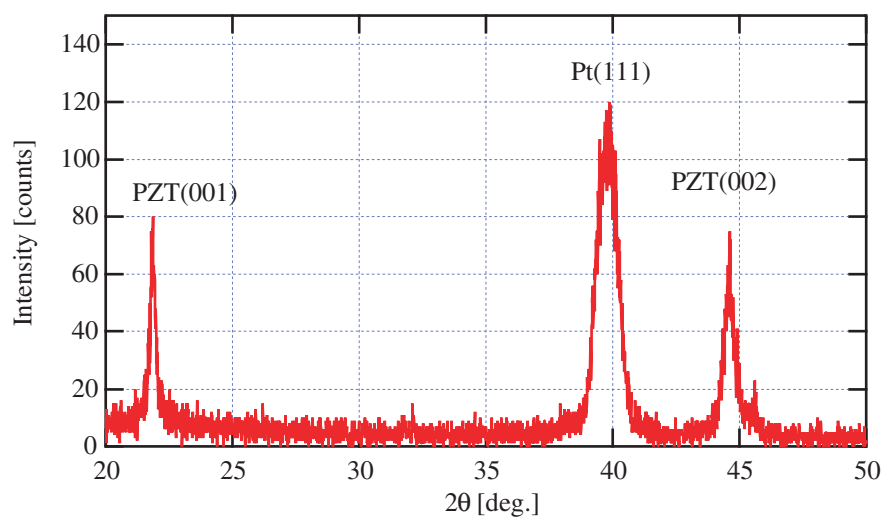


図 4.29: PZT 薄膜の X 線回折スペクトル

D-E ヒステリシス特性の測定

強誘電体特性評価装置（FCE-1 型：東陽テクニカ社製）によって測定される、PZT 薄膜の D-E ヒステリシス特性を図 4.30 に示す。作製された PZT 薄膜試料は良好な強誘電性を持っていることが確認される。また膜厚（200nm）および電極サイズ（直径 1.1mm）が既知であることから、抗電界が $12\text{mV}/\text{nm}$ であると算出される。

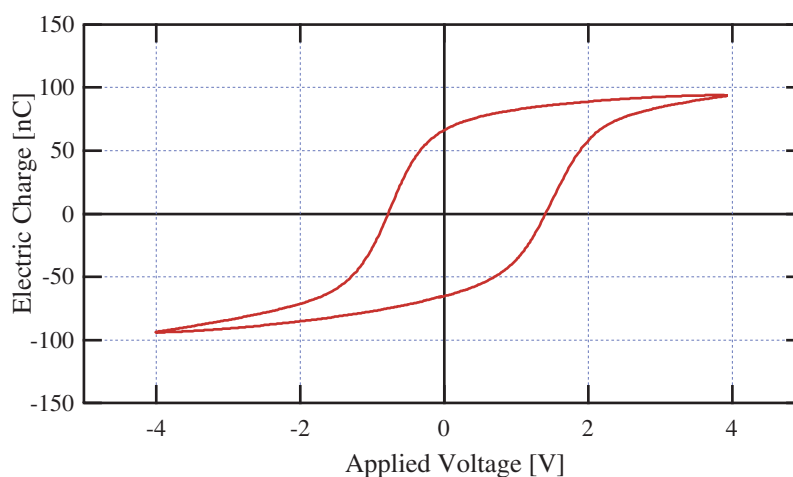


図 4.30: PZT 薄膜の D-E ヒステリシスカーブ

4.5.3 ドメイン構造の観察

PZT 薄膜試料に、PZT 薄膜カンチレバーを用いたダイナミックモード AFM によるドメイン構造の観察を行う。まず PZT 薄膜カンチレバー探針を用いた局所的なポーリング処理による微小分極領域の作製について記述し、微小分極領域が作製された PZT 薄膜試料の同一箇所における、ナノスケール電気・光学特性評価を行う。

微小分極領域の作製

PZT 薄膜試料に微小分極領域を作製するためのポーリング処理には、D-E ヒステリシス特性の測定結果より、探針 - 試料間に 3V 以上を印加する必要がある。一般的には抗電界の 2 倍程度を印加すれば良いことが知られており^[29]、タッピングモード動作であることも考慮し、-10V（探針側）を印加して分極反転領域を作製する。

図 4.31 は、PZT 薄膜へ $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ の微小分極反転領域を作製する際の模式図ならびに PZT 薄膜カンチレバーを用いたダイナミックモード AFM による同一箇所での KFM、SNOM 観察を行う試料の構造模式図を示している。

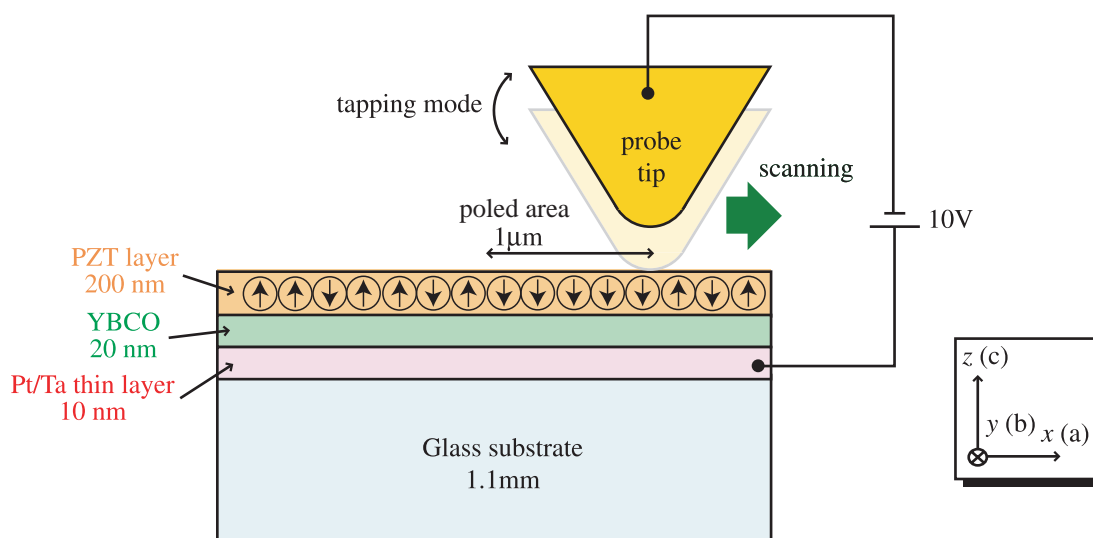


図 4.31: 観察する PZT 薄膜の構造模式図

観察結果

図 4.33 に PZT 薄膜カンチレバーを用いたダイナミックモード AFM による PZT 薄膜の観察結果を示す。(a) 表面形状像、(b) 表面電位像、(c) SNOM 像である。図 4.33 の中央付近に $1\mu\text{m}$ 角でポーリング処理が施されている。

まず図 4.33 (a) 表面形状像において、PZT 薄膜にポーリング処理を施すことによって、その表面には何ら構造的な変化は見られない。これにより PZT 薄膜には AFM 分解能において、ポーリング処理による影響が及んでいないことが確認できる。

また図 4.33 (b) 表面電位像において、明瞭に微小分極領域が確認できる。これは探針によるポーリング処理によって作製されたものである。微小分極領域の電位が負であることは、図 4.32 に示すような、形成された電気双極子モーメントに誘起された、またはポーリング処理時に探針側から堆積されたカウンターチャージ (counter charge) による電位が検出されていると考えられる。

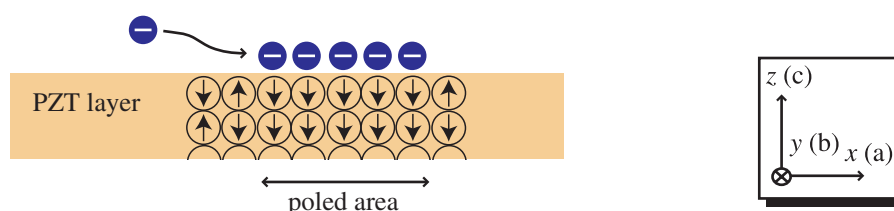


図 4.32: 微小分極領域の表面電位コントラスト

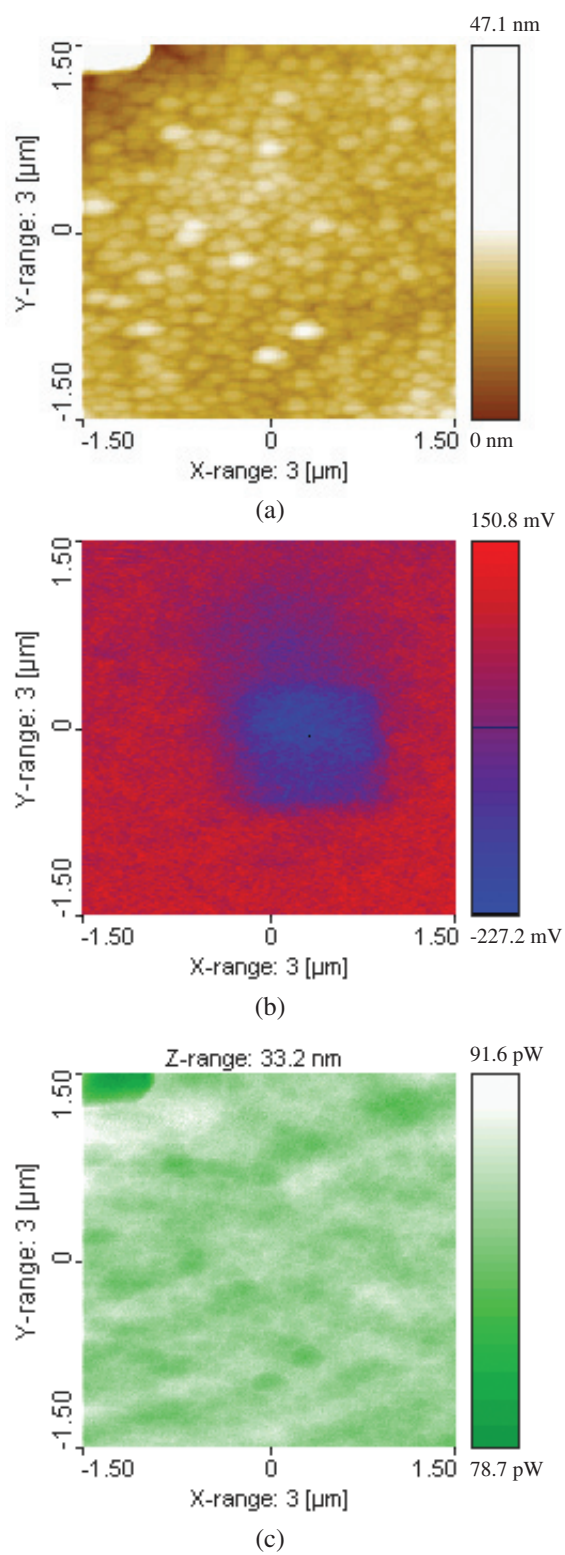


図 4.33: PZT 薄膜の観察 (a) 表面形状像 (b) 表面電位像 (c) SNOM 像

しかし図 4.33 (c) SNOM 像において、微小分極領域に相関は見られない。その原因を考える上で、図 4.34 に示すようなモデルを用意する。このモデルはバルクであるが、その粒界（グレイン：grain）での屈折率変調により、透過する光が散乱することが知られている^[31]。PZT 薄膜試料においても、同様の現象が起きていると考えられる。

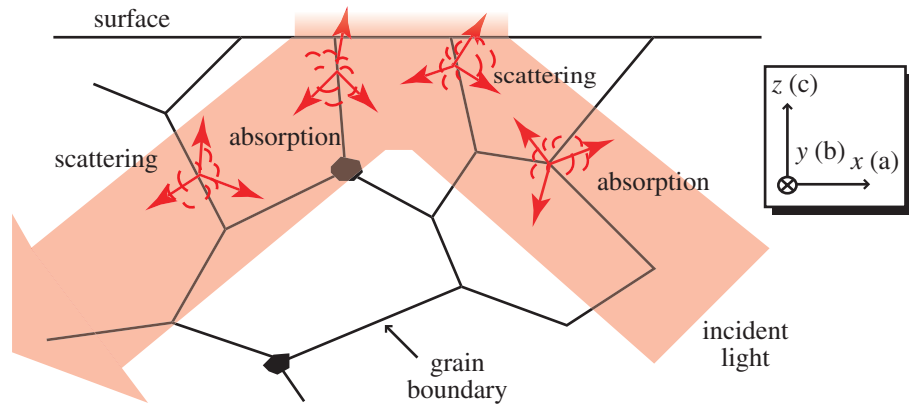


図 4.34: PZT (バルク状) 内部を通過する光の模式図

実際に図 4.35 に示したように、PZT 薄膜において粒界での散乱が多いことが分かる。すなわち粒径状グレイン（1つのサイズは約 100nm）における、それぞれ外側が明るく検出されている。相対的に粒界での散乱による光学コントラストが大きく、微小分極領域による屈折率の変調があまりにも小さい（あるいは本研究装置の SNOM としての分解能を超えている）ために検出できない可能性は否定できない。

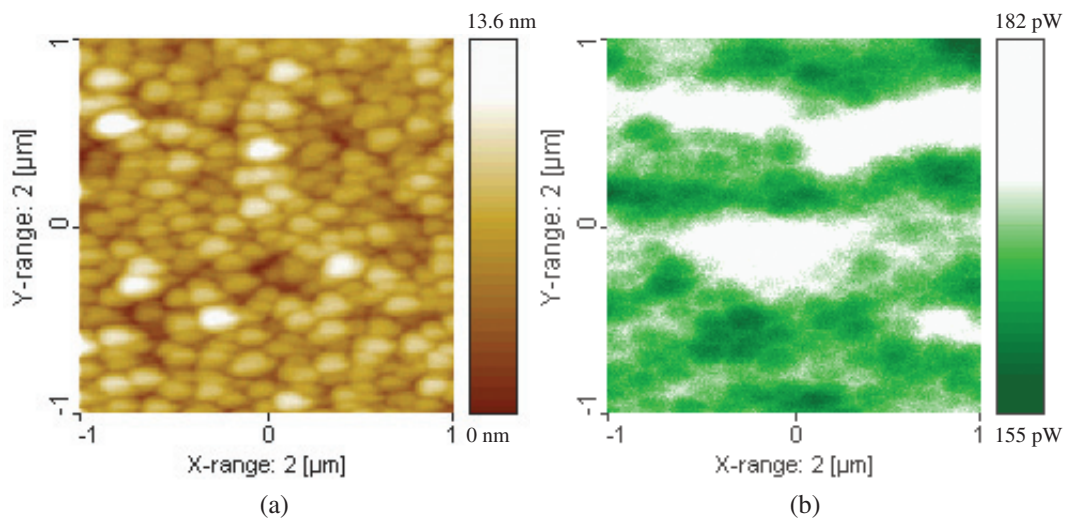


図 4.35: PZT 薄膜の観察 (a) 表面形状像 (b) SNOM 像

4.6 P (VDF/TrFE) 薄膜

有機電子材料分野において、焦電センサなどに応用されている有機強誘電体 (P (VDF/TrFE)) 薄膜を観察する。ここではフッ素系有機強誘電体の特徴を紹介し、観察試料の作製方法、構造評価を行う。また PZT 薄膜カンチレバーを用いた多機能 SPM による分極反転処理を施した試料のナノスケール光学・電気特性評価を行う。

4.6.1 フッ素系有機強誘電体

フッ素系有機強誘電体の代表格にポリフッ化ビニリデン (PVDF) がある。PVDF は ($-\text{CH}_2\text{CF}_2-$) をモノマー (monomer) 単位とする高分子である。また PVDF に三フッ化エチレン (TrFE) を導入して合成されるランダム共重合体 (P (VDF/TrFE)) は、PVDF の強誘電相 (I 型) に相当するオールトランス (all-trans) 構造が最も安定となることから注目されている。

以下、ポリフッ化ビニリデンと三フッ化エチレン共重合体について述べる。

ポリフッ化ビニリデン

当初、PVDF は機械的強度や耐久性に優れることから、多くの高分子と同様にコーティングなどの材料として利用された。しかし、一軸延伸後ポーリング処理を施すと大きな圧電性を示すことが報告^[193]され、機能性ポリマーとして大きな関心が集まった。

PVDF は炭素原子からなる主鎖に水素原子及びフッ素原子が結合している。それら構成原子間の電気陰性度の差により、主鎖と垂直方向にモノマー単位で 2.1Debye ($=7.0 \times 10^{-30} \text{Cm}$) の電気双極子モーメントを持つ。この有極性分子が示すコンフォメーション (conformation) やその集合体である結晶構造により、圧電・焦電性、強誘電性などの発現の有無および程度が変化する。

数々の結晶構造を形成する PVDF は分子鎖が種々の形態をとり、それらが違うパッキング (packing) 様態は 3 種類あり、これらの分子鎖が平行か、あるいは反平行にパッキングするからによって 6 種類の結晶型ができる。このうち、全トランス鎖が反平行にパッキングしたものを除く 4 種類が確認されている (図 4.36 参照)^[29]。

分子鎖が平行にパッキングした I 型、IV 型、III 型は、モノマー単位の電気双極子のベクトルの和が、零ではないため自発分極を持つ。中でも分子鎖がオールトランス (all-trans) 構造を持つ I 型は、PVDF として最大の自発分極を持つ。また電気双極子が分子軸のまわりに、 180° 回転することにより分極反転が起こるとされるが、一度に 180° 回転するのではなく、 60° ステップで回転するとされている^[194]。

しかし通常は II 型を多く含んでしまい、I 型のオールトランス構造の場合と比較して、個々の分子鎖が持つ電気双極子モーメントが格段に小さくなる。そのため強誘電性の発現には加熱、電界印加などによって、I 型が安定となる条件を満たす必要がある。

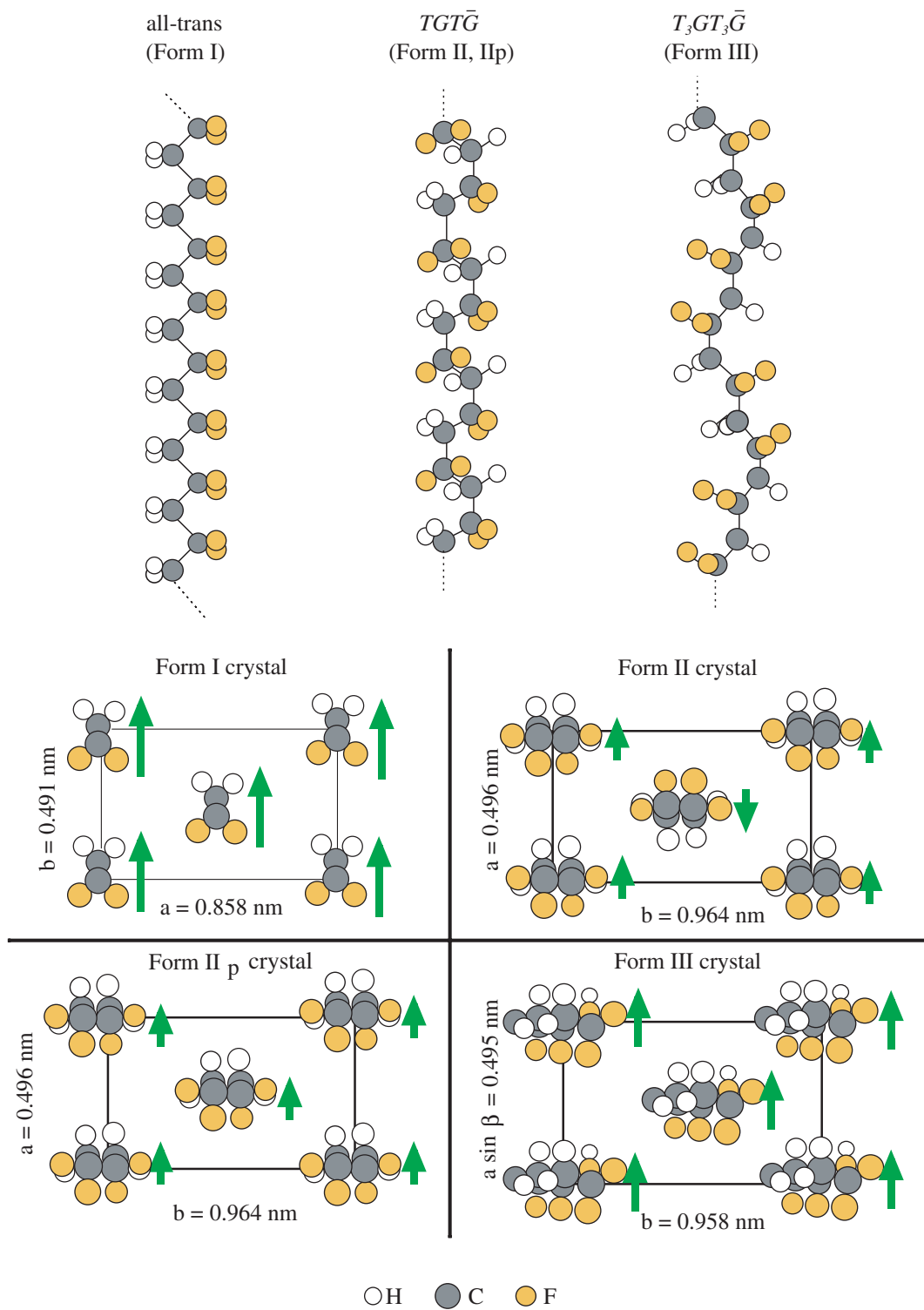


図 4.36: P(VDF/TrFE) の結晶構造

三フッ化エチレン共重合体

PVDF に三フッ化エチレンを導入して合成される三フッ化エチレンランダム共重合体 (P (VDF/TrFE))(図 4.37 参照) は、PVDF の強誘電相 (I 型) に相当するオールトランス (all-trans) 構造を形成する。これはフッ素のファンデルワールス半径が小さく、コモノマー (comonomer) の混入により静電エネルギーが弱まり、同一結晶内の格子エネルギーが小さくなるためである ^[186]。

また結晶化度は、キュリー点と融点との間で熱処理を行うと飛躍的に増大し、PVDF よりも高く 90% 近くになる。この P (VDF/TrFE) の結晶構造は、基本的には PVDF の I 型と同様な結晶構造をもつが、(110) (200) の格子面間隔が非常に接近しているため、疑似六方晶となる。

さらにキュリー点 (T_c) 以上では、分子鎖形態は TT (Trans-Trans) から TG (Trans-Gauche) $T\bar{G}$ へと変化し、 c 軸を中心に回転揺動が起こるため、分子鎖は c 軸方向に拡散し始める。これは「滑り拡散」と呼ばれ、この現象により結晶化度は飛躍的に増加する ^[195]。

加えて P (VDF/TrFE) は溶融固化やキャスト (cast) 法を用いても I 型結晶と同じ構造になるので、成膜が容易である上、スピンコート法を用いれば $1\mu\text{m}$ 以下の薄膜も成膜できる。アニール処理を施した結晶は上記の滑り拡散効果により結晶化度が高いため、大きな残留分極が付与できる。

従って、圧電性や焦電性といった機能も向上し、PVDF より強誘電体材料として好ましい。しかしながら、薄膜における構造・配向性については依然未解明な部分が多い。

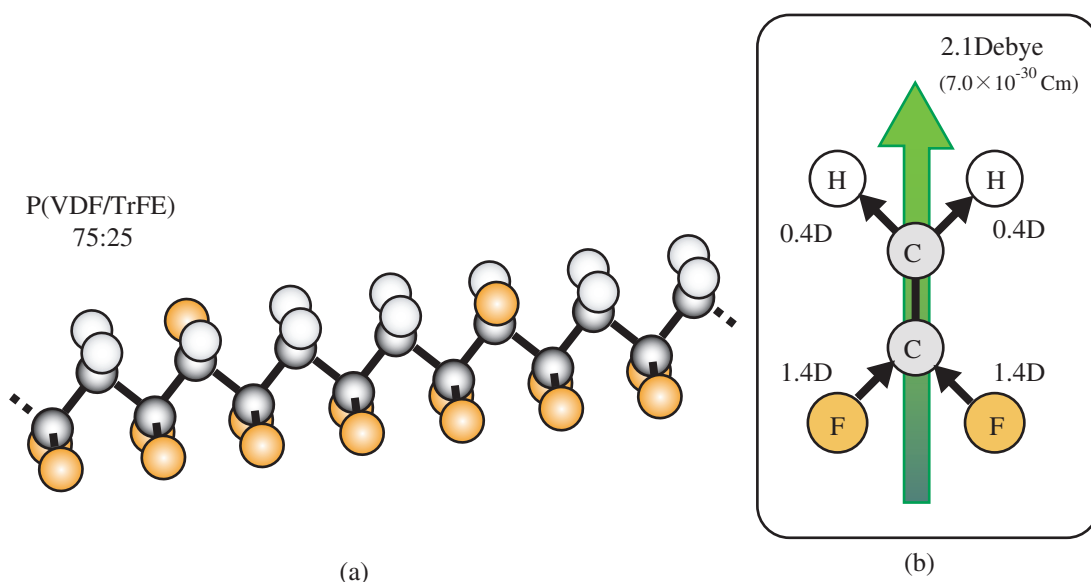


図 4.37: P(VDF/TrFE)

4.6.2 作製方法と構造評価

P (VDF/TrFE) 薄膜の成膜方法は図 4.38 に示すように、P (VDF/TrFE) の粉末をメチルエチルケトン (methylethylketone) に溶かした溶液を作製する。

次に窒素雰囲気下にあるスピンコータにセットした ITO/Glass 基板の上に、滴下し 1700rpm で数秒間回転させる。このときの膜厚制御は PVA 膜の時と同様に、回転数ならびに回転時間ではなく溶液濃度によって行う。

その後真空オーブン (oven) で 140°C で 2 時間保持することで結晶化され、試料が完成する。P (VDF/TrFE) 薄膜試料の構造模式図を図 4.39 に示す。

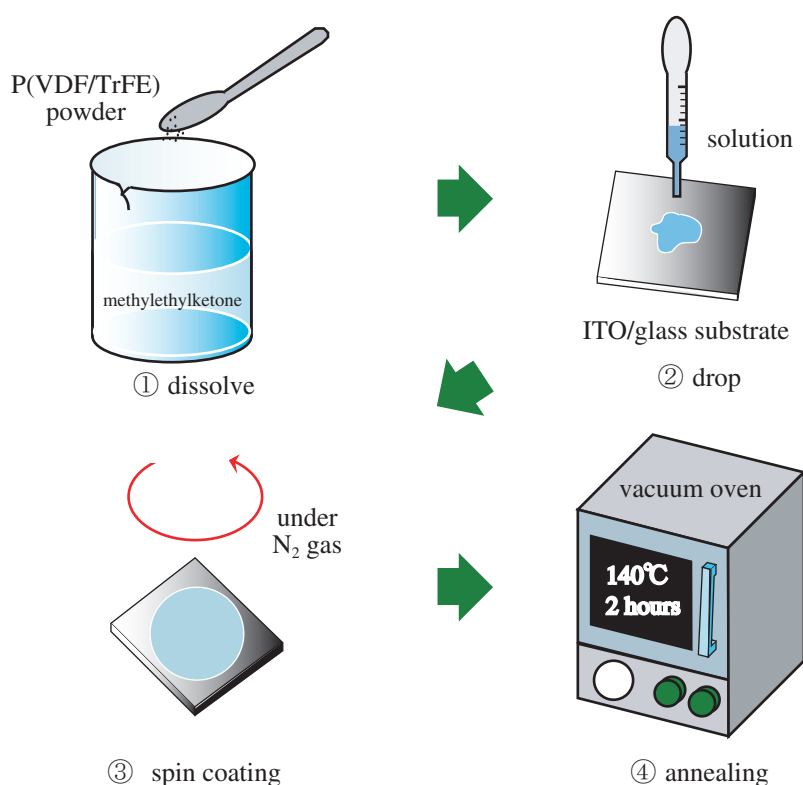


図 4.38: P(VDF/TrFE) 薄膜の成膜方法

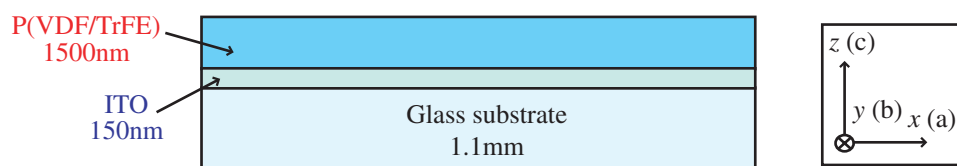


図 4.39: P (VDF/TrFE) 薄膜試料の構造

XRD 測定

高分解能 X 線回折装置にて測定される、P (VDF/TrFE) 薄膜の X 線回折スペクトルを図 4.40 に示す。得られた X 線回折スペクトルから、スピコートならびにアニール処理によって成膜された P (VDF/TrFE) 薄膜は、良質な膜であることが確認できる。また P(VDF/TrFE) 薄膜の結晶構造モデルを図 4.41 として示す。

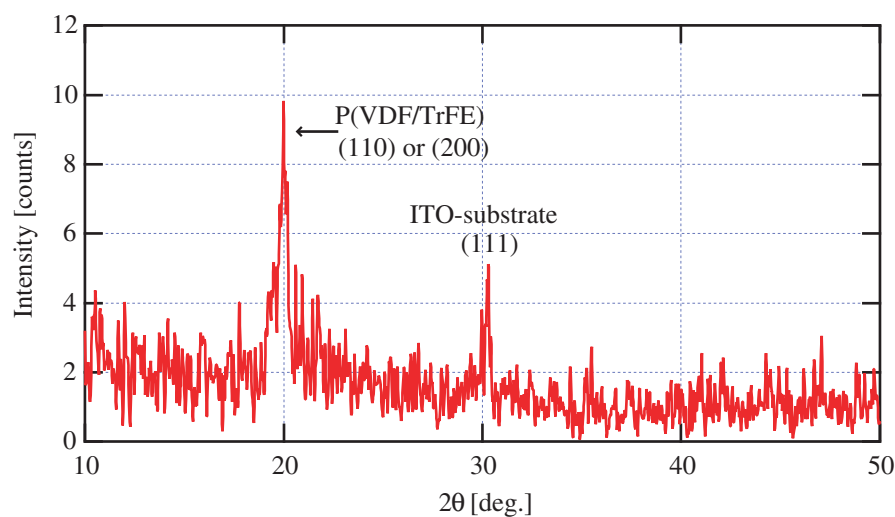


図 4.40: P(VDF/TrFE) の X 線回折スペクトル

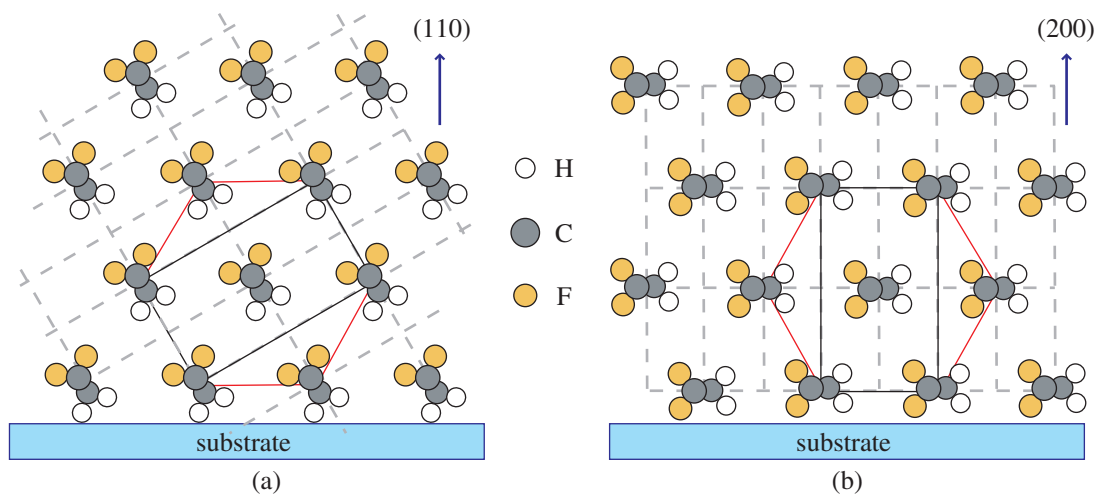


図 4.41: P(VDF/TrFE) 薄膜の結晶構造モデル (a) (110) 平行 (b) (200) 平行

D-E ヒステリシス特性の測定

強誘電体特性評価装置によって測定される、P (VDF/TrFE) 薄膜の D-E ヒステリシスカーブを図 4.42 に示す。良好な強誘電性を持ち、また膜厚 1500nm、電極サイズ (直径 1.1mm) であることから、抗電界が 10[mV/nm] であることが確認できる。

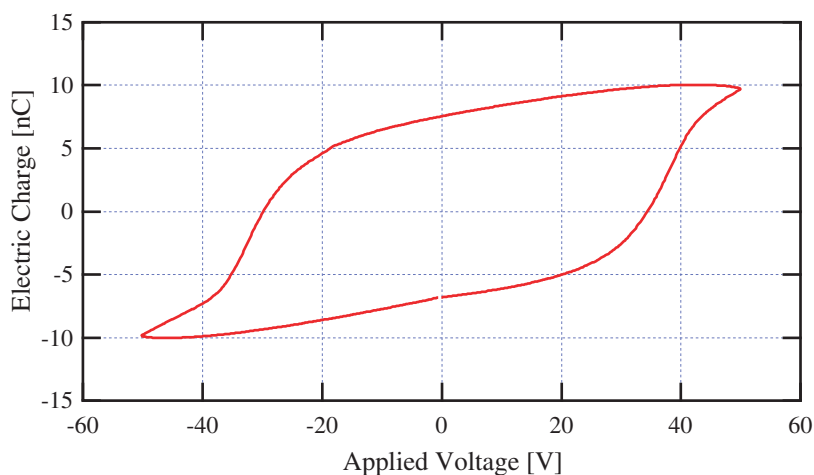


図 4.42: P(VDF/TrFE) の D-E ヒステリシスカーブ

4.6.3 ドメイン構造の観察

P (VDF/TrFE) 薄膜試料に、本研究装置によって微小分極領域を作製し、同一箇所でのナノスケール光学・電気特性評価を行う。

微小分極領域の作製

分極反転処理には、探針 - 試料間に 40V 以上を印加する必要があり、実際には +60V (探針側) を印加して分極反転領域を作製した。P (VDF/TrFE) 薄膜へ $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ の微小分極反転領域を有する観察試料の模式図を図 4.43 に示す。

観察結果

PZT 薄膜カンチレバーを用いたダイナミックモード AFM による P (VDF/TrFE) 薄膜の観察結果を図 4.44 として示す。(a) 表面形状像、(b) 表面電位像、(c) 開放ポラー状態での SNOM 像 (d) 直交ポラー状態での SNOM 像である。

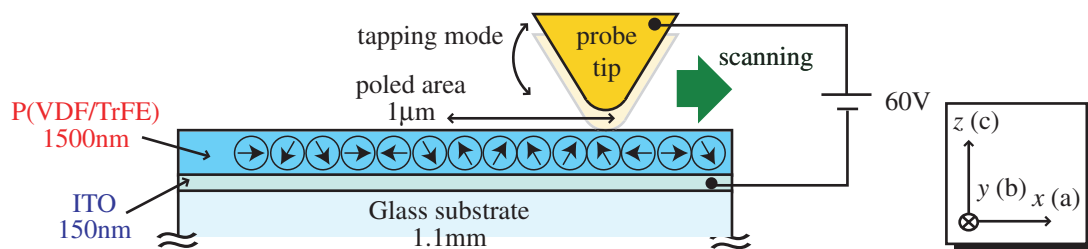


図 4.43: P (VDF/TrFE) 薄膜の構造模式図

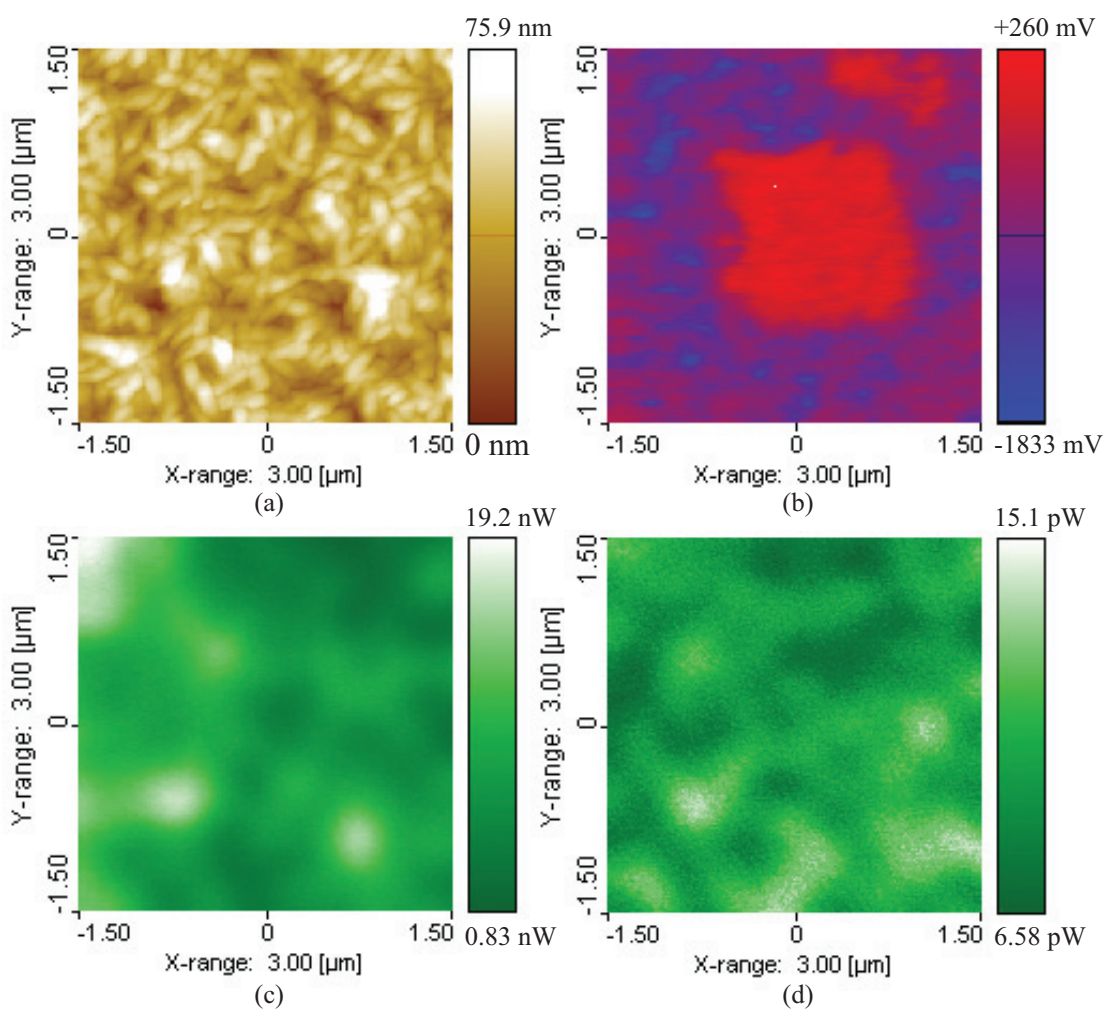


図 4.44: P(VDF/TrFE) 膜の観察結果 (a) 表面形状像 (b) 表面電位像 (c) SNOM 像 (opened polars) (d) SNOM 像 (crossed polars)

P(VDF/TrFE) の結晶形態として、図 4.45 に示すような一定の長さで分子鎖が折り返す、いわゆるたたみ構造によるラメラ (lamella) 結晶モデル ^[196] より、図 4.44 (a) で観察された棒状構造は、このラメラ結晶に相当すると考えられる。

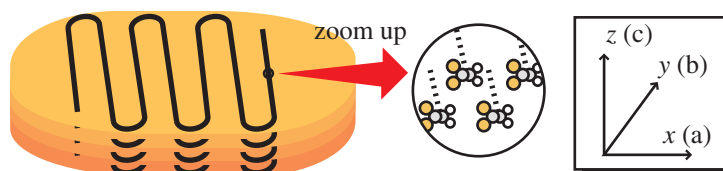


図 4.45: ラメラ結晶内における分子鎖モデル

また図 4.44 の中央付近に $1\mu\text{m}$ 角でポーリング処理が施されている。(a) 表面形状像においては、何ら変化がない。これにより P (VDF/TrFE) 薄膜には AFM 分解能において、ポーリング処理による影響が及んでいないことが確認できる。

次に図 4.44 (b) 表面電位像においては、明瞭に微小分極領域が確認できる。これは探針によるポーリング処理によって作製されたものである。微小分極領域の電位が正であることは、図 4.46 に示すような、電気双極子モーメントに誘起された、またはポーリング処理の際に堆積されたカウンターチャージ (第 4.5.3 節と同様) による電位が検出されていると考えられる。

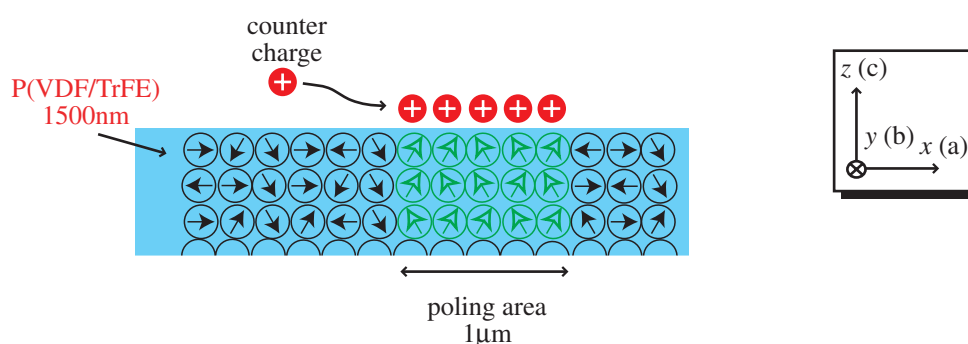


図 4.46: 観察試料の断面模式図

一方、図 4.44 (c) および図 4.44 (d) の SNOM 像において、微小分極領域に相關のある像を得られなかった。その理由として、まず P (VDF/TrFE) 薄膜の電気双極子モーメントの向きは、図 4.47 に示すように a 軸方向あるいは b 軸方向であり、面内ではランダム (randam) な方向である。

また微小分極領域は、分子軸の回転を伴って c 軸方向に揃うことになる。そのため微小分極領域は、偏光顕微鏡による PTO 単結晶の観察と同様に c 軸方向が暗くなり、それ以外の部分では P (VDF/TrFE) 薄膜の持つ光学特性 (複屈折、二色性、光学活性など) ^{[197],[198]} により、明るく検出されることとなる。

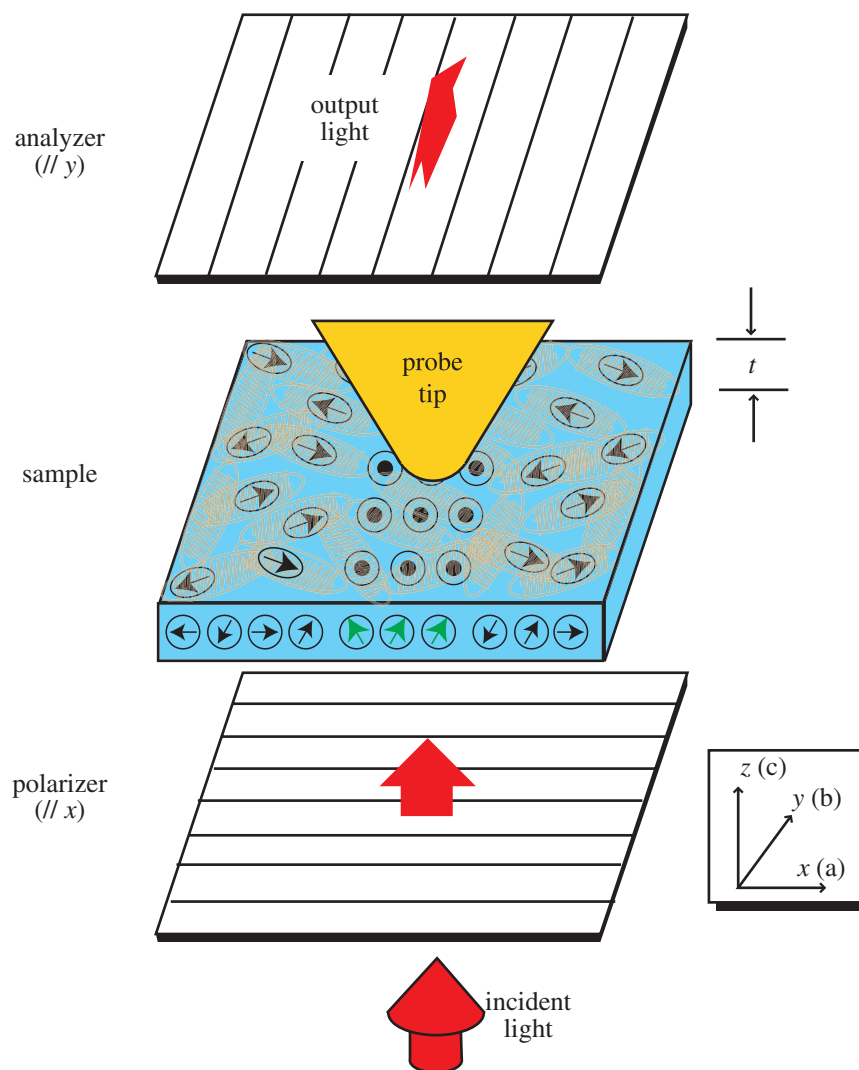


図 4.47: P (VDF/TrFE) 薄膜の観察相關図

しかしながら、微小分極領域と相関のある光学コントラストが得られないのは P (VDF/TrFE) 薄膜の厚さが薄いため、マリュウの法則 (Malus's law) ^[199] にあるように直線偏光の入射光と分子が十分に相関せず、そのまま検光子に吸収されたため、SNOM 観察において、光学コントラストが成因されないと考えられる。

SNOM 観察における問題点

P (VDF/TrFE) 薄膜の SNOM 観察において、十分な光路が得られる膜厚の観察試料を成膜 ^[200] し、比較的大きな電圧によるポーリング処理を施す。これらの方法で分極領域と相関のある光学コントラストが得られる可能性がある。しかしながら、100V 以上を探針 - 試料間に印加することができないのである。

図 4.48 に、探針 - 試料間に 100V 以上を印加した際の PZT 薄膜カンチレバー先端の EDS による面分析の結果を示す。2 次電子像で先端部分が暗くなっており、組成分布として Pt は少なく、Si および N は多く検出されている。これらは Pt 膜が剥がれて、下地の SiN 層が現れているのを示している。このように探針 - 試料間に 100V 以上の電圧を印加すると、Pt 膜が剥がれてしまうのである。

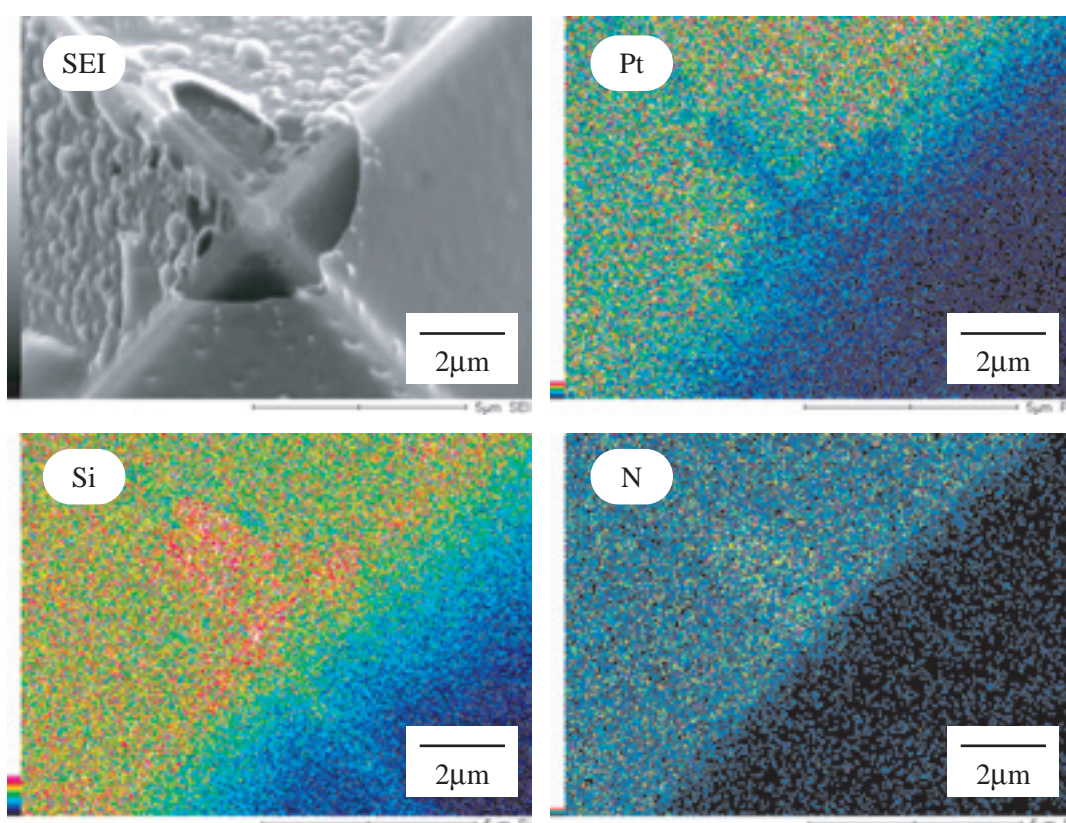


図 4.48: PZT 薄膜カンチレバー先端の EDS による面分析結果

4.7 まとめ

第4章では、機能性材料のナノスケール構造物性評価への応用について述べた。本装置を SNOM として応用し、その装置性能を評価するために、ポリビニルアルコールならびにサイズの違う、あるいは組成の違う2種類のナノ粒子を用いた試料を提案し、実際に作製して観察を行った。まず直径 200nm のナノ粒子を分散させた試料において、SNOM 像で観察される干渉縞が、実験結果とシミュレーションにより凹凸によって生成された散乱光に起因する干渉縞であることが分かった。

また直径 40nm の PS ナノ粒子の、その高さ変化に伴う微小な光強度変化が感度良く検出できた。さらに Au と PS の同一サイズ(直径 100nm)のナノ粒子分散試料を作製し、これまでの顕微鏡では不可能であったナノ粒子の識別に、PZT 薄膜カンチレバーを用いた多機能 SPM による、SNOM および KFM 観察によって成功した。これにより、Au と PS の屈折率の違いといった、材料物性に起因したナノスケール光学・電子物性評価への応用を示した。

活発な研究が行われている分子エレクトロニクスにおいて、その配向制御性の良さ、ならびに高い電子活性によって注目されている π 電子共役系材料、その中のチオフェン低重合体である M5T 単分子膜のナノスケール光学・電気特性評価として、表面形状像/表面電位像/SNOM 像の同時観察を行い、また光による微小変位検出を行う一般的な AFM では不可能である、赤色光照射時の表面電位観察に成功した。

ナノスケールでの機能性として着目される「強誘電性」、その評価に重要となるドメイン構造を PZT 薄膜カンチレバーを用いた多機能 SPM で観察した。まず強誘電体結晶の偏光顕微鏡観察と AFM/SNOM 観察とを比較し、AFM での表面形状像においては、研磨によるキズや残留物が確認されるのみであるのに対し、SNOM 像では、偏光顕微鏡と同様の光学コントラストが得られ、これにより表面形状に相関のない、材料固有の光学特性を観察・評価することに成功した。また BIT 単結晶の観察では光学顕微鏡では、不可能であったナノスケールでの光学像観察に応用できた。

続いて無機強誘電体薄膜である PZT 薄膜を観察試料に用いた。分極反転処理を施す際に必要な抗電界は、D-E ヒステリシスカーブにより測定し、表面形状を伴わない微小分極領域を作製することができた。またナノスケール電気特性評価としての表面電位観察において、微小分極領域と相関のあるコントラストが得られた。

さらに有機強誘電体薄膜である P(VDF/TrFE) 薄膜を観察試料に用いた。PZT 薄膜試料と同様に、分極反転処理を施す際に必要な抗電界は、D-E ヒステリシスカーブにより測定し、表面形状を伴わない微小分極領域を作製することができた。またナノスケール電気特性評価としての表面電位観察において、微小分極領域と相関のあるコントラストが得られた。最後に、微小分極領域と相関のある光学コントラストを得るために、P(VDF/TrFE) 薄膜を厚く堆積させるべく取り組んだが、高電圧でのポーリングの際に、PZT 薄膜カンチレバーに堆積されている Pt 膜が剥がれてしまう事象を確認した。

第5章 PZT 薄膜カンチレバーによる微細加工および高速観察への展開

ナノテクノロジーによる、さらなる高集積化・高機能デバイスの実現が期待されている。特に半導体分野では、これまでに培われた微細加工技術の蓄積もあり、現在でも最も多くの研究・開発に力が注がれている。そのような中で STM や AFM などの SPM による顕微鏡技術では、ナノスケールでの表面形状を 3 次元で測定でき、さらに光学的物性、電気物性などの諸特性評価が可能であることから、半導体分野における研究開発用^[201]、また集積回路のような高アスペクト (aspect) 形状を測定する生産検査用への確立を目指し、研究・開発が続けられている^[202]。

しかしながら SPM における最大の問題点は、その走査に時間が掛かることである。集積回路のさらなる高集積化に伴う大面積パターンの評価を、実用的な走査時間で終了させる必要がある。また SPM を用いたリソグラフィー^[203]、SPM 自身をメモリなどのデバイスへ応用^[204] するなどの場合においても、速度が遅いのは致命的である。これらの問題点を解決する 1 つに、フィードバック制御の広帯域化がある。共振周波数を高くし、それ自身が他に与える影響を低減するためにも、質量を小さくしたアクチュエータをフィードバック制御系に導入することで実現される。

本章では、フィードバック制御の広帯域化を図るべく、PZT 薄膜カンチレバーに堆積された PZT 薄膜をアクチュエータとして利用する。PZT 薄膜カンチレバーをアクチュエータとして用いるための基本構成ならびに基本特性について述べた後、アクチュエータとして利用することで実現される微細加工への応用、そして実際にフィードバック制御系に組み込むことで、AFM の高速走査を図る。

5.1 基本構成

PZT 薄膜カンチレバーの PZT 薄膜に、電圧を印加することでアクチュエータとして機能する。そのため、これまでのように微小変位検出に利用することはできない。そこで一般的な AFM と同様に、光てこ方式による微小変位検出を行う必要がある。

ここでは、光てこ方式による微小変位検出によって AFM 測定を行うために使用する AFM、ならびに PZT 薄膜カンチレバーのための光てこ用のレバーホルダを紹介する。

使用する AFM (SPI3800)

PZT 薄膜カンチレバーをフィードバック制御系のアクチュエータとして利用するために、図 5.1 に示した AFM (SPI3800 プローブステーション : Seiko Instruments 社製) を利用する。これまでと同様にコンピュータおよびチューブスキャナ駆動用の高圧ユニットのほかに、「光てこ」による変位検出を行うヘッドユニット (SPA300)、レーザー光・試料確認用の CCD (Charge Coupled Device) がある。

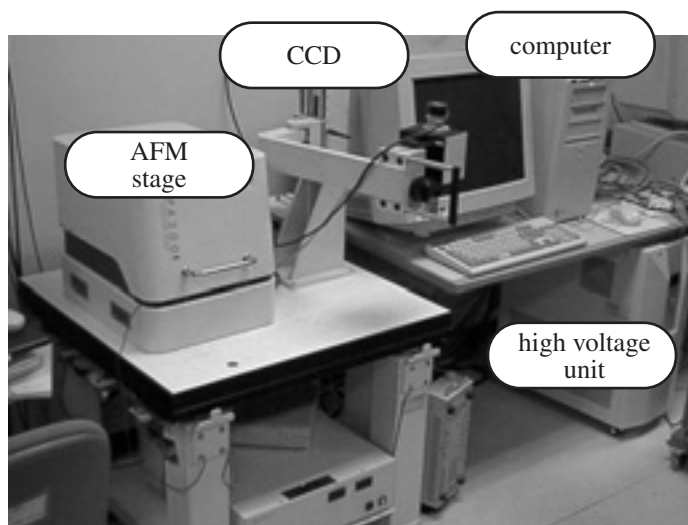


図 5.1: SPI3800 プローブステーション

光てこ方式用のレバーホルダ

PZT 薄膜カンチレバーをアクチュエータとして利用するためには、光てこ用のレバーホルダを作製する必要がある。ここで SPI3800 の AFM ユニット部分では、カンチレバーホルダは z 方向に対しては「固定」されてしまっており、また PZT 薄膜カンチレバーは特殊な構造を成していることに注意する。すなわち Si カンチレバーに PZT 薄膜を堆積させるためには、上部が平らである必要があり、そのため一般的なカンチレバーとは違い下部に凸部が生じた構造となっている (第 3.1 節参照)。

そのため PZT 薄膜カンチレバーを水平に取り付けてしまうと、探針先端が試料表面に接触できないことになる。そこで図 5.2 の SEM 像より、探針先端が試料表面に接触するために必要な角度が 16° であることを計測し、カンチレバーホルダに PZT 薄膜カンチレバーを取り付けるための台座を設計した。図 5.3 に、台座設計図を示す。ここで実際の台座の傾斜角度は、ある程度の余裕を考慮して 25° とした。

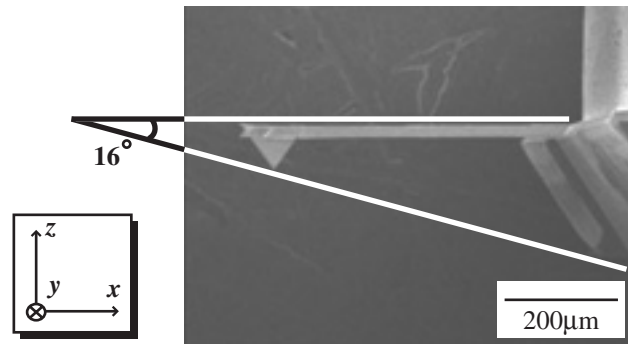


図 5.2: PZT 薄膜カンチレバーの取付角度計測のための SEM 像

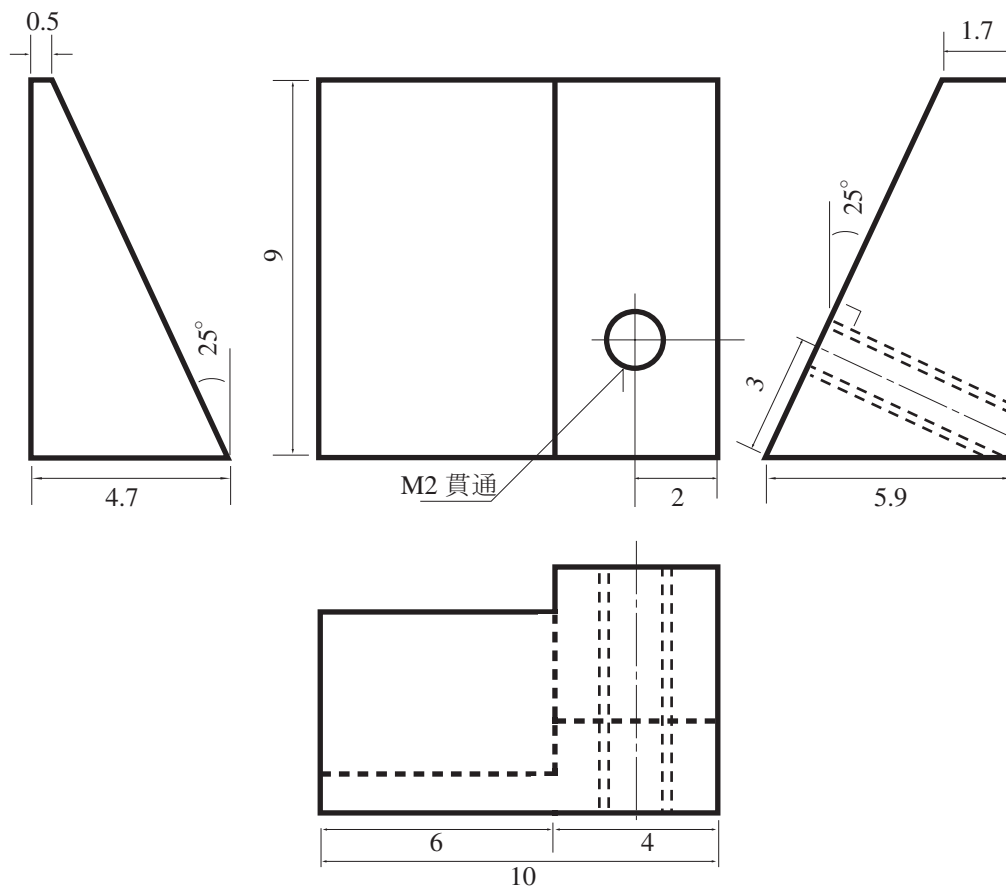


図 5.3: PZT 薄膜カンチレバーの台座設計図

図 5.3 を元に作製した台座に、PZT 薄膜カンチレバーをダイナミックモードにて動作させるための振動子 (dither)⁽ⁱ⁾ を導電性エポキシ接着剤 (H20E : Epoxy Technology 社製) を用いて、真空加熱 (150°C で 2 時間保持) により接着する。

さらに、この台座を先程と同様に、導電性エポキシによってカンチレバーホルダに接着することで、PZT 薄膜カンチレバーホルダが完成する。実際に作製した PZT 薄膜カンチレバーの光てこ方式用のレバーホルダを図 5.4 に示す。

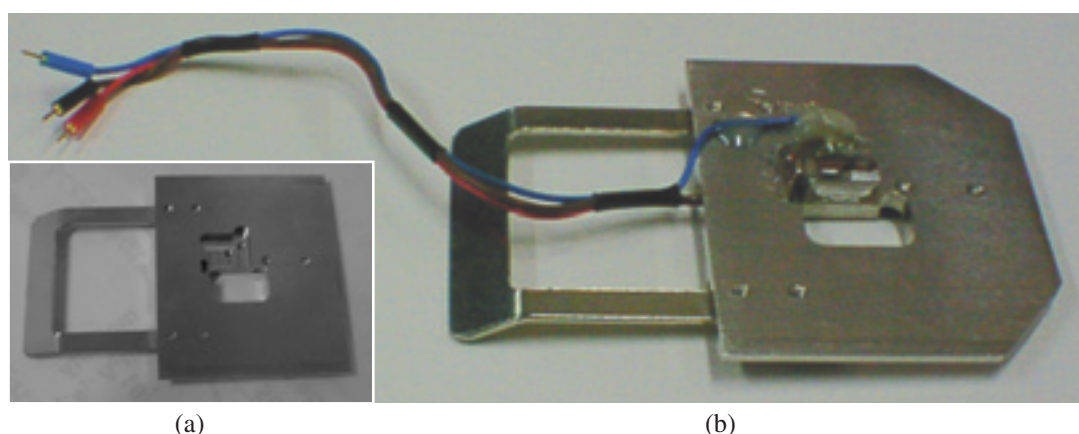


図 5.4: 光てこ用の PZT 薄膜カンチレバーホルダ (a) 加工前 (b) 加工後

AFM および光てこ用レバーホルダによって実現される、PZT 薄膜カンチレバーをアクチュエータとして用いるための基本構成を図 5.5 として示す。PZT 薄膜カンチレバーに堆積された PZT 薄膜には、微細加工を施すための信号 (第 5.3 節参照) あるいは高速走査のためのフィードバック制御信号 (第 5.4 節参照) を入力する。

最後に図 5.6 として完成した光てこ方式用のレバーホルダに、PZT 薄膜カンチレバーを取り付け、試料にアプローチした際のスコープ (scope) を用いた (a) 拡大図、(b) 模式図を示す。これにより PZT 薄膜カンチレバーの探針先端が試料表面において、良好に接近しているのが確認できる。

⁽ⁱ⁾ 表面側電極からリード線 (赤色) を配線し、保護用カバーガラスで覆う。また裏面側電極は台座によって接地 (ground) される。

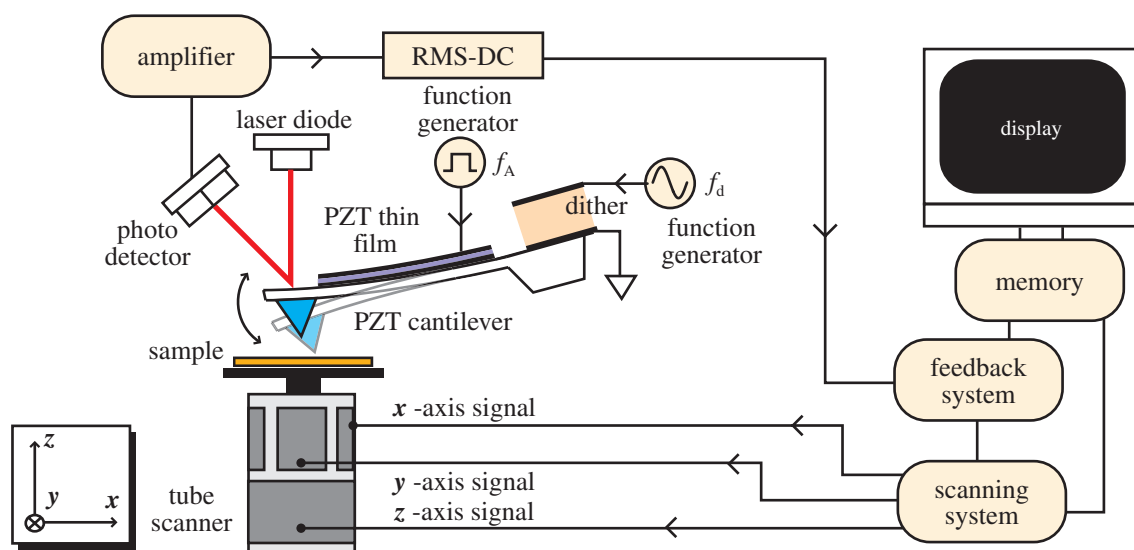


図 5.5: PZT 薄膜カンチレバーをアクチュエータとして用いるための基本構成図

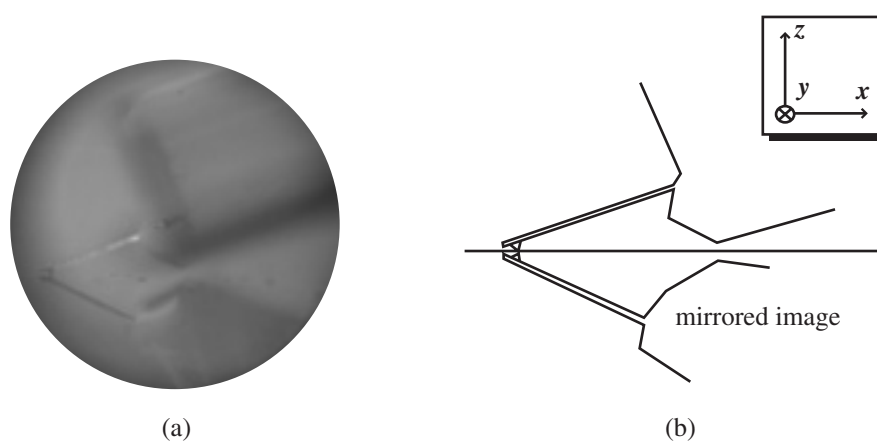


図 5.6: アプローチ中の PZT 薄膜カンチレバー (a) 拡大図 (b) 模式図

5.2 逆圧電特性

PZT 薄膜カンチレバーをアクチュエータとして用いる際に、重要となる逆圧電特性を測定する。また得られる変位量から、PZT 薄膜カンチレバーの機械的な動作範囲を確認し、その非対称性について考察する。

変位量の測定

PZT 薄膜カンチレバーは下部電極と上部電極に挟まれたユニモルフ構造を成しており(第3.1.3節参照) d_{31} 圧電効果により駆動する。すなわちアクチュエータとしての動作原理は、PZT 薄膜カンチレバーに堆積している PZT 薄膜が、電圧が印加されることで x 方向に伸び縮みし、 z 方向に駆動するのを利用している。

PZT 薄膜カンチレバーをアクチュエータとして駆動させた際の変位量を計測するための測定模式図を図 5.7 に示す。具体的には、 $-10\text{V} \sim +10\text{V}$ の直流電圧を PZT 薄膜に印加し、変位を光てこ方式によるヘッドユニットで検出する。その際の変位検出感度は 40nm/V である。

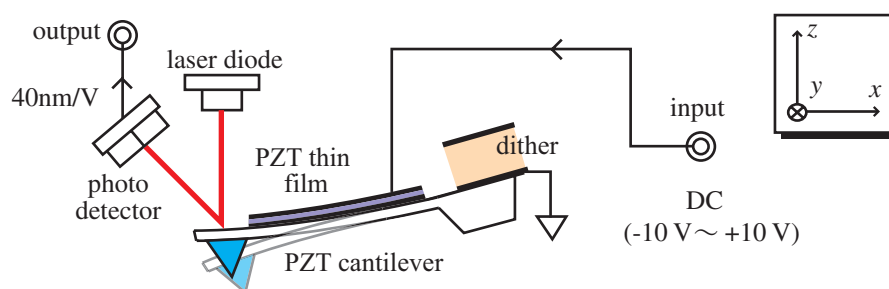


図 5.7: 変位量測定模式図

縦軸に PZT 薄膜カンチレバーのアクチュエータとして駆動した際の変位量、横軸に印加電圧でプロットした測定結果を図 5.8 として示す。ここで、変位量がバタフライ (butterfly) 型ヒステリシス⁽ⁱⁱ⁾を描くことが確認された。

また、印加電圧を上げることで変位量も増加するが、 10V を超えると増加する量も少なくなり、やがて飽和する(あるいは PZT 膜の絶縁破壊)ことが予想される。一方、電圧を下げていくと変位量も減少していく。さらに電圧を減少させ、電圧を 0 にしても変位は 0 にはならず(残留歪み)に保持される。

ただし PZT 薄膜カンチレバーを含めた圧電微動素子の変位量は、圧電セラミックスの固定方法、接着剤の種類と接着方法、駆動周波数、駆動電圧、セラミックス粒径、圧電体の構造、電極の種類、測定温度などによって変化するため、現実的には「絶対的な数値はない」という認識が必要である^[31]。

(ii) 電圧印加に伴う歪みのヒステリシスは、主に非 180 ドメインの回転に起因すると考えられている。

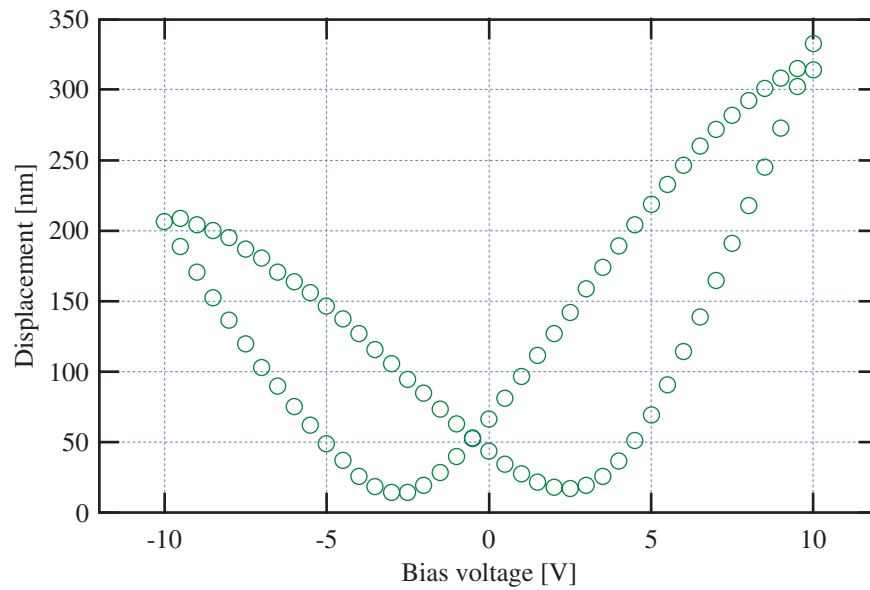


図 5.8: PZT 薄膜カンチレバーの変位量の測定結果

PZT 薄膜カンチレバーの逆圧電特性の非対称性

PZT 薄膜カンチレバーの変位量 (図 5.8 参照) は、ヒステリシスを示したが左右が対称でない。つまり正電圧を加えた場合と負電圧を加えた場合で、その変位量に相違が確認される。これは PZT 薄膜カンチレバーの構造 (図 5.9 参照) に起因する。

すなわち、母材 Si をある程度厚くすることでレバーの反りを防いでいるが、それでも多少は上側に反っているため、PZT 薄膜カンチレバーが上側 (z 軸方向に正) には比較的容易に駆動する。しかし反対に、下側 (z 軸方向に負) には駆動しにくい (同じ変位量を得るためには、さらにエネルギーが必要となる) と考えられる。

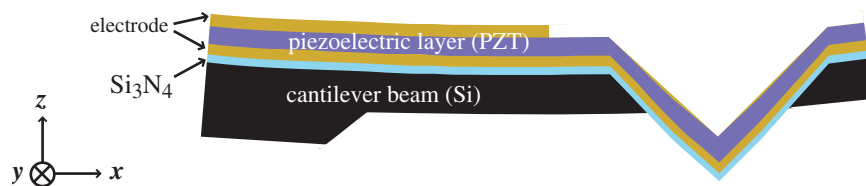


図 5.9: PZT 薄膜カンチレバーの圧縮歪み

最後に PZT 薄膜カンチレバーは、3V 程度の電圧で分極反転することが確認されるが、電界の正負に関わらず変位方向 ($+z$ 方向) が一定であるため、5V 程度のオフセット電圧を印加した状態で、駆動用の電圧を加えてアクチュエートさせる⁽ⁱⁱⁱ⁾。

⁽ⁱⁱⁱ⁾ 上側 ($+z$ 方向) にオフセットを付けることで、下側 ($-z$ 方向) への変位を得る。

5.3 微細加工

PZT 薄膜カンチレバーの探針先端を任意の位置で、制御された変位をアクチュエートすることでナノスケールでの機械的な微細加工を行うことができる。ここでは微細加工を行うための装置構成ならびに PVA 膜、CD-ROM 基板へ行った実際の微細加工について述べる。

5.3.1 装置構成

PZT 薄膜カンチレバーに堆積してある PZT 薄膜をアクチュエータとして利用して微細加工を行うための装置模式図を図 5.10 に示す。ここでは、光てこ法による変位検出とチューブスキャナによって、探針 - 試料間距離をフィードバック制御する。

チューブスキャナの帯域を超えた高い周波数で PZT 薄膜カンチレバーを駆動させる (PZT 薄膜カンチレバーの薄膜に高周波パルスを印加する) と、チューブスキャナは、その速い応答には反応できない^(iv)。

このようにチューブスキャナが速い応答に反応できないことを利用する。すなわち、高周波パルスが印加されると PZT 薄膜カンチレバーのみが駆動し、探針先端が試料表面に強く接触 (圧痕作製) することになる。

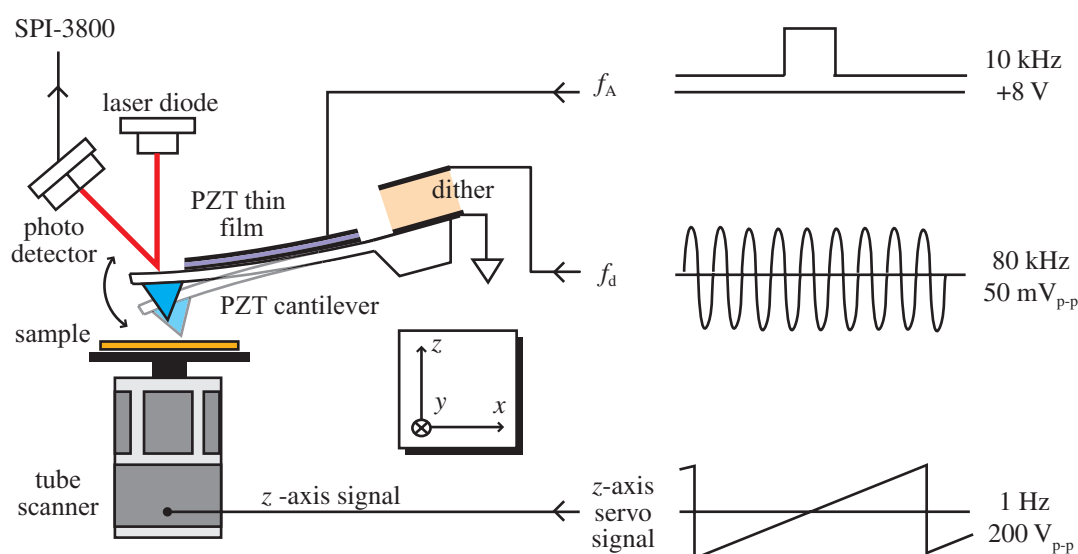


図 5.10: 微細加工を行うための模式図

^(iv)チューブスキャナの応答が可能な周波数は、数百 Hz 程度までである。

また図 5.11 に実際に微細加工を行うための装置模式図を示す。ここで PZT 薄膜カンチレバーの PZT 薄膜をアクチュエータとして駆動させるための信号 (f_A) には周波数発振器 (1910 : エヌエフ回路設計ブロック社製) を用いる。

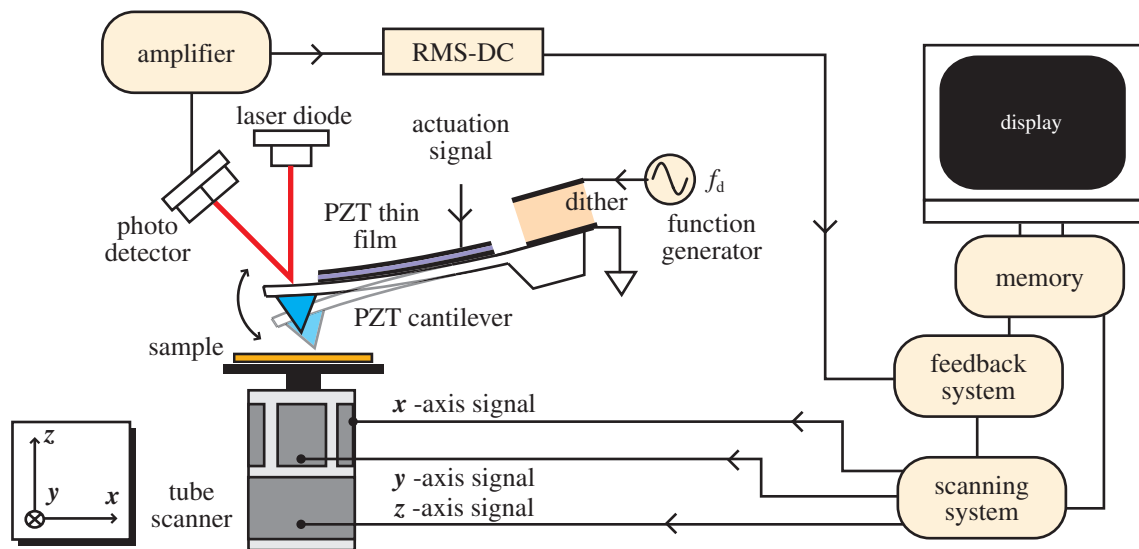


図 5.11: PZT 薄膜カンチレバーで微細加工を行うための装置構成図

5.3.2 PVA 膜への加工

第4.1節で用いたPVA膜にナノスケールの微細加工を施す。PVA膜はスピコート法により簡単に成膜でき、表面が平坦なため加工跡の評価に最適である。

PVA膜に縦(y 軸)方向に3本線の加工を施した後、表面形状観察を行った結果を図5.12に示す。アクチュエータの信号は $8V_{p-p}$ 、 $10kHz$ の矩形波である。また加工に使ったPZT薄膜カンチレバーを、そのまま表面形状観察に用いているが、良好な表面形状像が得られることから、探針先端は破壊されていないことが確認される。

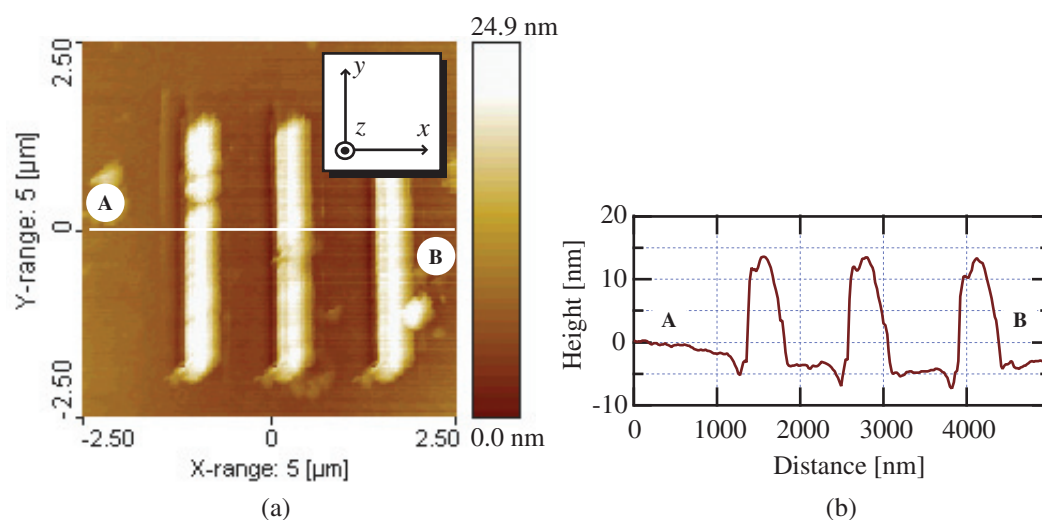


図 5.12: 縦(y 軸)方向へのPVA膜の加工 (a) 観察結果 (b) ラインプロファイル

y 軸方向への圧痕作製の模式図を図5.13に示す。図5.12(b)で示したラインプロファイルより、加工溝の深さに対して、盛り上がり部分大きい。これはPZT薄膜カンチレバーの根元に、PVA膜が密度が小さい状態で堆積していると考えられる。

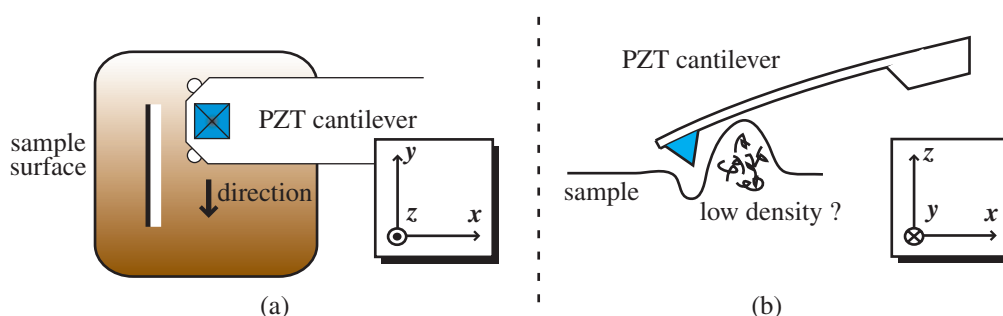


図 5.13: 縦(y 軸)方向への圧痕模式図 (a) x - y 視点 (b) x - z 視点

続いて PVA 膜に横 (x 軸) 方向に 3 本線の加工を施した後、表面形状観察を行った結果を図 5.14 に示す。アクチュエータの信号は $8V_{p-p}$ 、10kHz の矩形波である。また先の縦 (y 軸) 方向への圧痕作製と同様に、良好な表面形状像が得られることから、探針先端は破壊されていないことが確認できる。

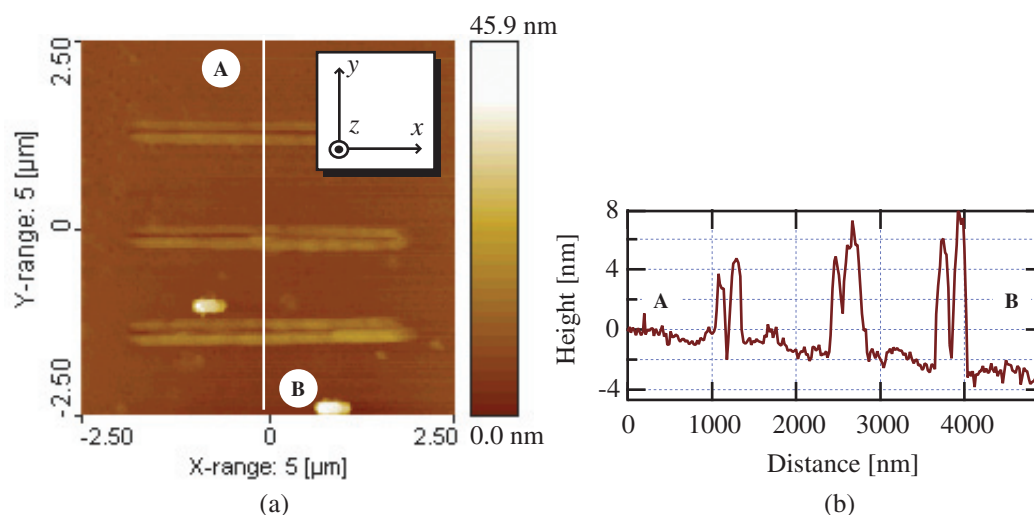


図 5.14: 横 (x 軸) 方向への PVA 膜の加工 (a) 観察結果 (b) ラインプロファイル

また図 5.15 に示すのは、横 (x 軸) 方向への圧痕作製の模式図である。図 5.14 (b) で示したラインプロファイルより、削り取られた PVA 膜が PZT 薄膜カンチレバーの両側の 2 箇所堆積され、その結果、その堆積の高さは、先の縦 (y 軸) 方向よりも低くなっているのが確認できる。

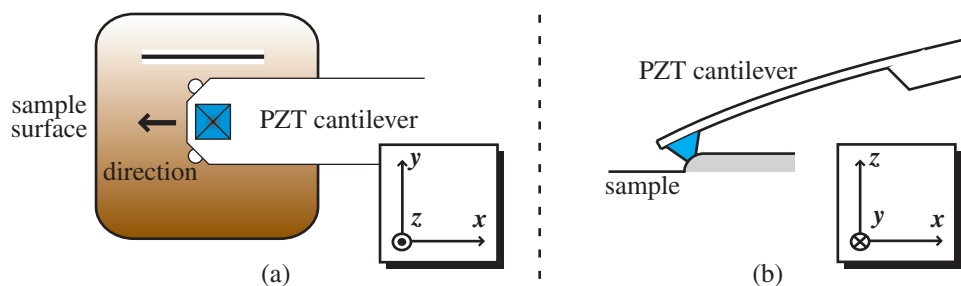


図 5.15: 横 (x 軸) 方向への圧痕模式図 (a) x - y 視点 (b) x - z 視点

図 5.16 に、探針先端の接触を抑えることで、微細加工の程度が制御できるのが確認できる。ここで矩形波は $4V_{p-p}$ 、10kHz であり、図 5.12、5.14 と比較することで、PZT 薄膜カンチレバーのアクチュエータとしての変位量が印加電圧に依存しており、その制御性の良さが確認できる。

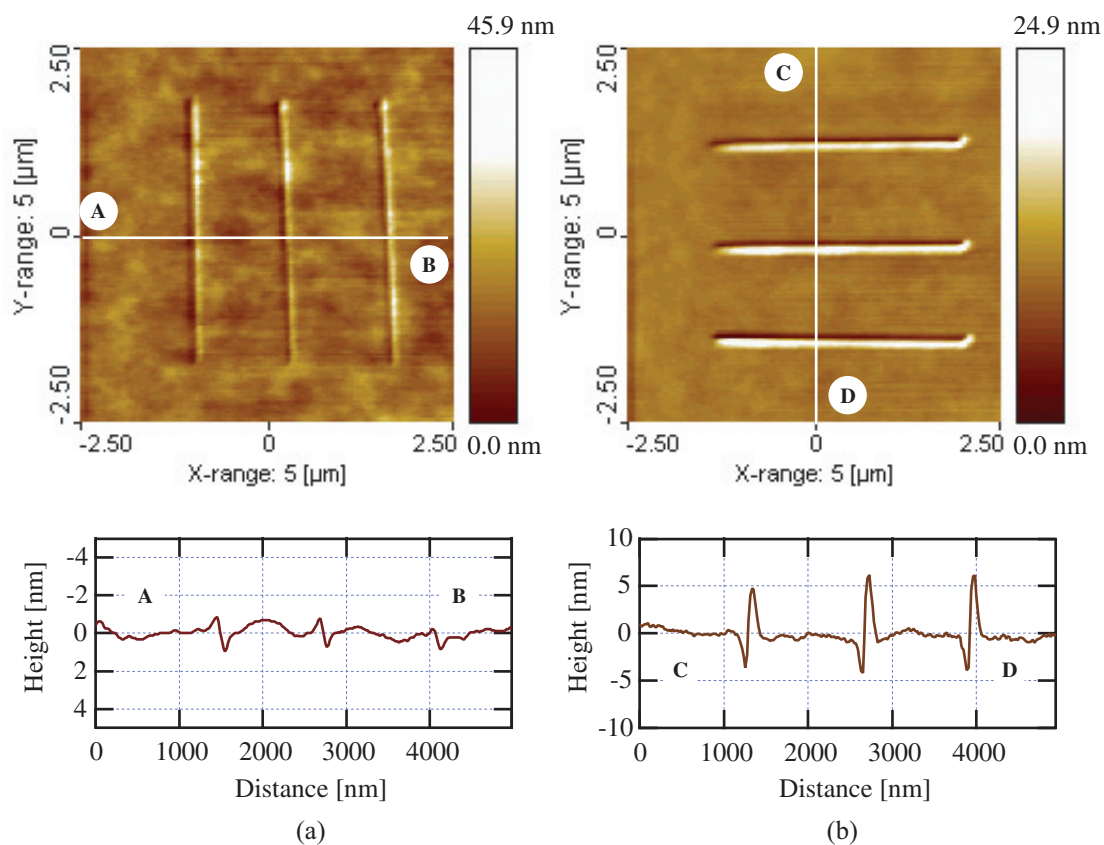


図 5.16: PVA 膜の加工 (a) 縦方向 (b) 横方向

5.3.3 CD-ROM 基板への加工

第 3.4.4 節で用いた CD-ROM は、ポリカーボネート製であることから比較的柔らかく、またピットの寸法幅は 500nm、深さは 110nm と既知であるため作製する圧痕のサイズを測定・測定することができる。

図 5.17 に、CD-ROM 基板への微細加工の結果を示す。(a) はピット近くの圧痕であり、(b) はその拡大図となっている。ここで作製した圧痕のサイズは、CD-ROM のピットと比較することで計測できる。結果として圧痕のサイズは 50nm 程度であることが確認された。

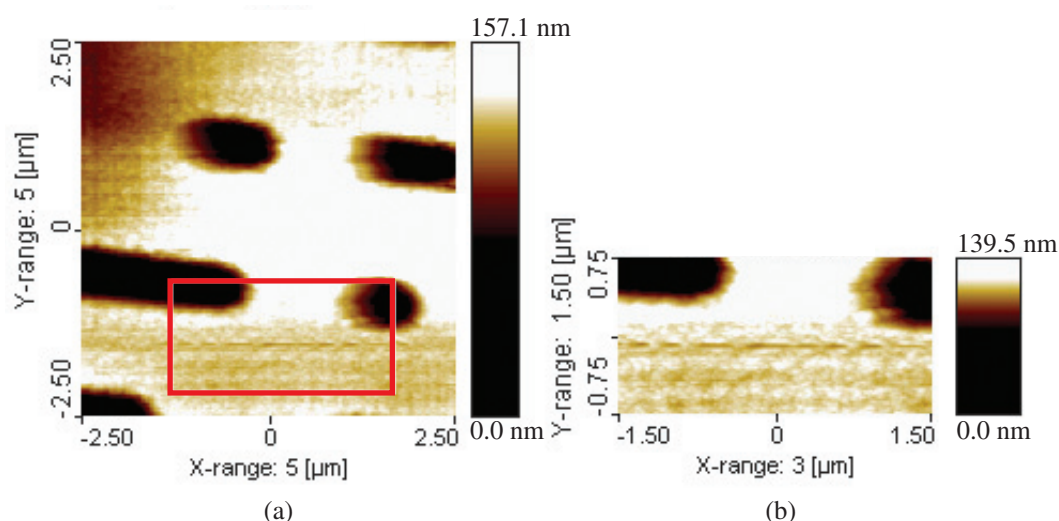


図 5.17: CD-ROM ピットとの比較 (a) ピット近くの圧痕 (b) 拡大図

このことから、本研究装置でのナノスケールでの微細加工による、その記録密度は 100~200Gbit/inch² 以上^(v)にも達する。これは次世代光記録ディスク (Blu-ray Disc : 20Gbit/inch²) 規格^[121] の 10 倍以上であり、更なる改良 (自己検出型、マルチプローブ化) も可能であることから、大きな期待を寄せることができる。

^(v)CD-ROM の最小ピット長は 0.833 μ m、DVD-ROM は 0.27 μ m より概算した。

5.4 高速走査

これまでの基本特性ならびに微細加工によって、PZT 薄膜カンチレバーは、アクチュエータとして十分な駆動能力を持っていることが確認できた。ここでは SPM の唯一とも言える問題点である、その走査速度に関して、PZT 薄膜カンチレバーを実際にフィードバック制御系のアクチュエータとして組み込むことで、AFM の高速走査を図る。

5.4.1 試料構造と SEM による表面観察

高速走査を行うに際して、アスペクト比の大きい試料は、走査が不安定になりやすい。しかし完全にフラットではなく、ある程度において凹凸があり、なおかつ清浄表面であることが望ましいと考えられる。

そこで本研究の第 4.2 節でも利用した ITO/glass 基板 (ITO 膜厚:150nm、山容真空社製) を観察試料に使用する。図 5.18 は、ITO 基板の構造模式図である。

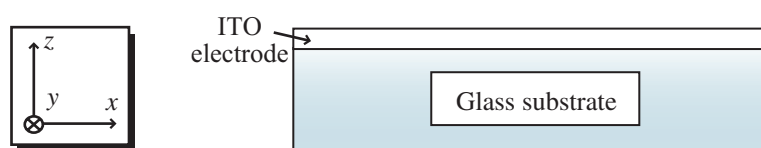


図 5.18: ITO 基板の構造模式図

ITO 基板は導電性を有しているため走査電子顕微鏡による観察ができる。また AFM による表面形状との比較が可能になる。ITO 基板表面の 2 次電子像を図 5.19 に示す。スパッタリング法により堆積された ITO 膜が緻密であることが確認できる。

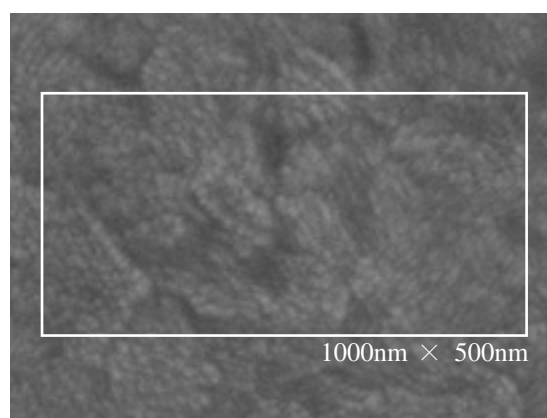


図 5.19: ITO 基板表面の 2 次電子像

5.4.2 装置構成

PZT 薄膜カンチレバーに堆積された PZT 薄膜をアクチュエータとして、フィードバック制御系に組み込んだ際の装置模式図を図 5.20 に示す。

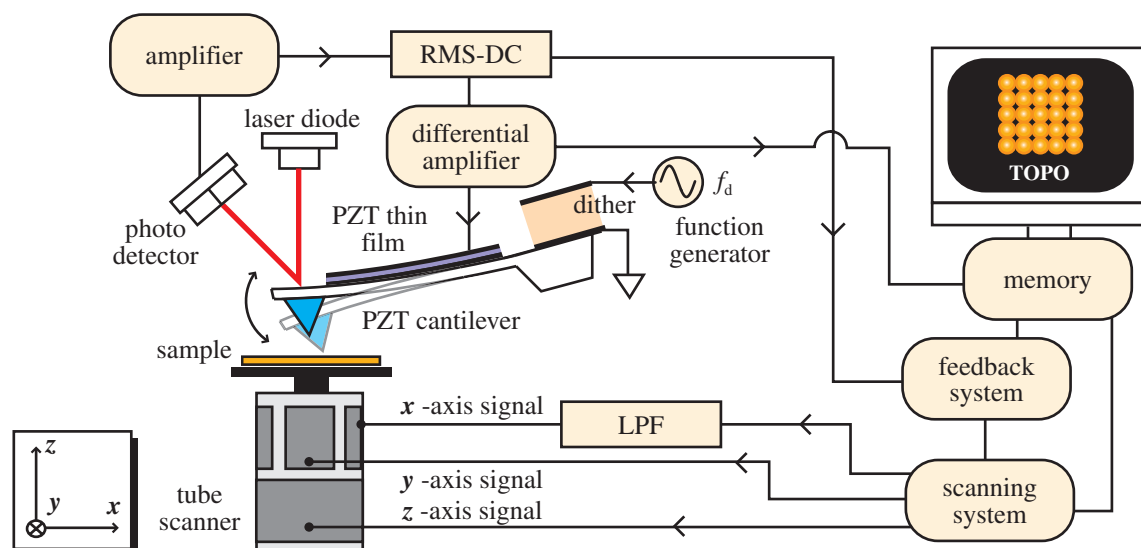


図 5.20: 高速走査のための装置模式図

またチューブスキャナの x-y 走査時のリングング (ringing) 防止を行うために遮断周波数 500Hz 程度の LPF により、走査信号 (三角波) の高調成分を除去する (図 5.21 参照)。

図 5.22 に、チューブスキャナの持つキャパシタンス (20nF 程度) を利用した LPF を構成する。遮断周波数を 500Hz に設計すると

$$f_{\text{cutoff}} = \frac{1}{2\pi RC} \quad (5.1)$$

より、30k Ω の抵抗をチューブスキャナに直列に接続することで実現する。

5.4.3 測定結果

チューブスキャナのみでのフィードバック制御による観察 (256 \times 256 pixel) の結果を図 5.23 に示す。まず (a) 2Hz では、一般的な AFM 走査速度であることから、良好に表面形状像が得られている。しかしながら (b) 30Hz ではチューブスキャナがフィードバック速度に追従できず、本来の表面形状とは言い難い像となっている。

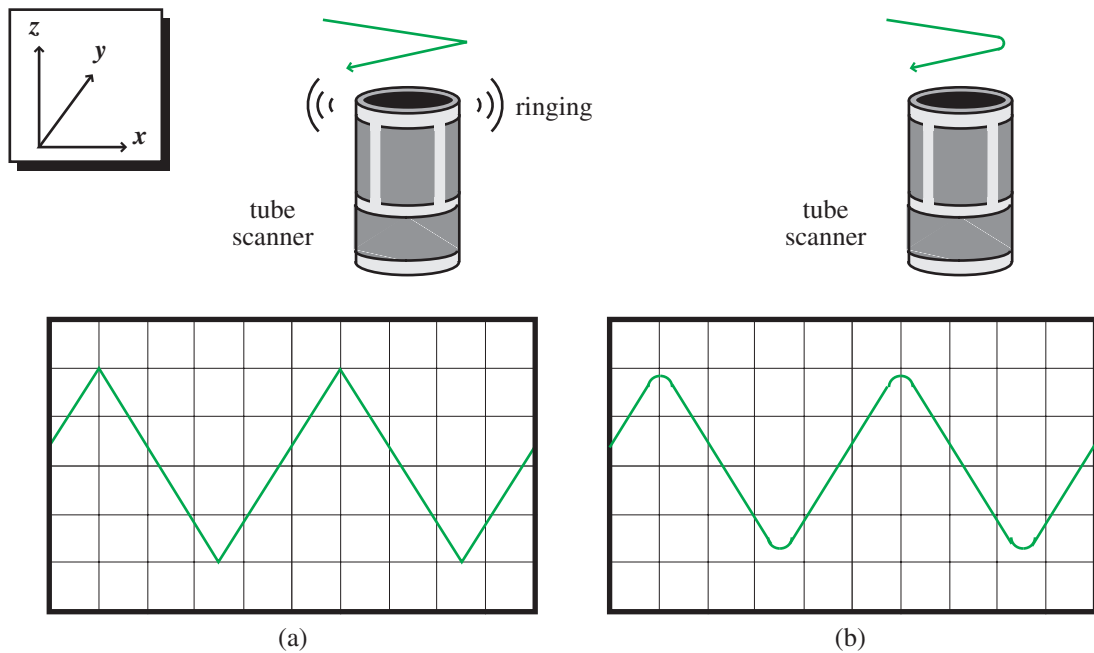


図 5.21: リンギングについて (a) 一般的な走査信号 (三角波) (b) LPF による高調波成分除去の走査信号

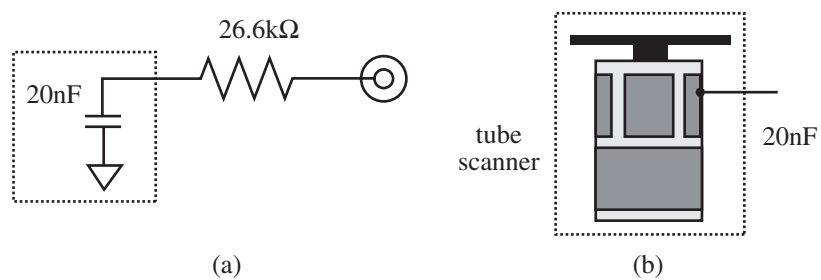


図 5.22: リンギング防止のための LPF (a) 回路図 (b) キャパシタンス模式図

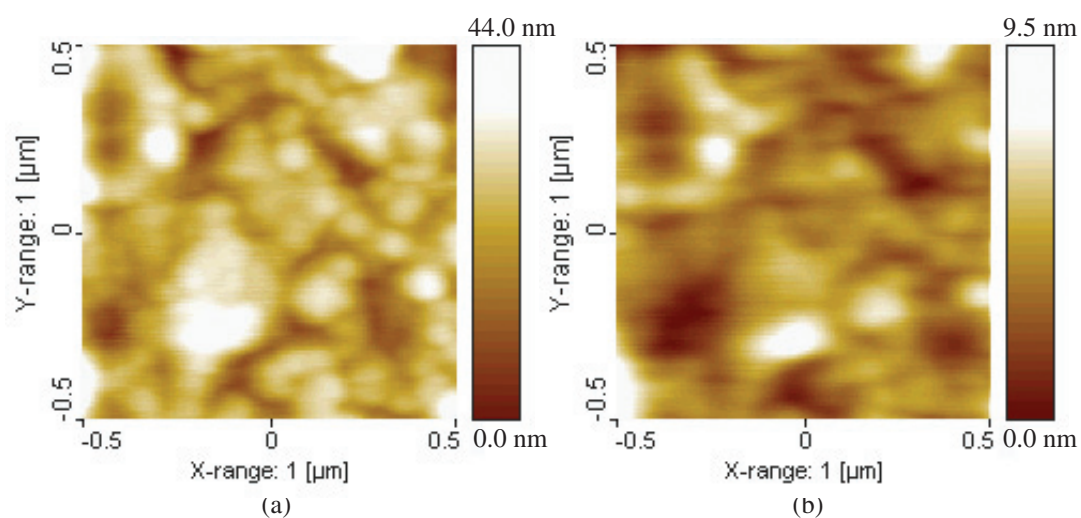


図 5.23: ITO 電極表面の観察 (a) 2Hz (128 秒) (b) 30Hz (8.5 秒)

チューブスキャナおよび PZT 薄膜カンチレバーをフィードバック制御系に組み込んだ際の観察結果を図 5.24 として示す。(a) は比較のため、図 5.23 (a) と同一のものである。(b) において、PZT 薄膜カンチレバーによる高速フィードバック制御が行われることで、良好な表面形状像が得ることができた。

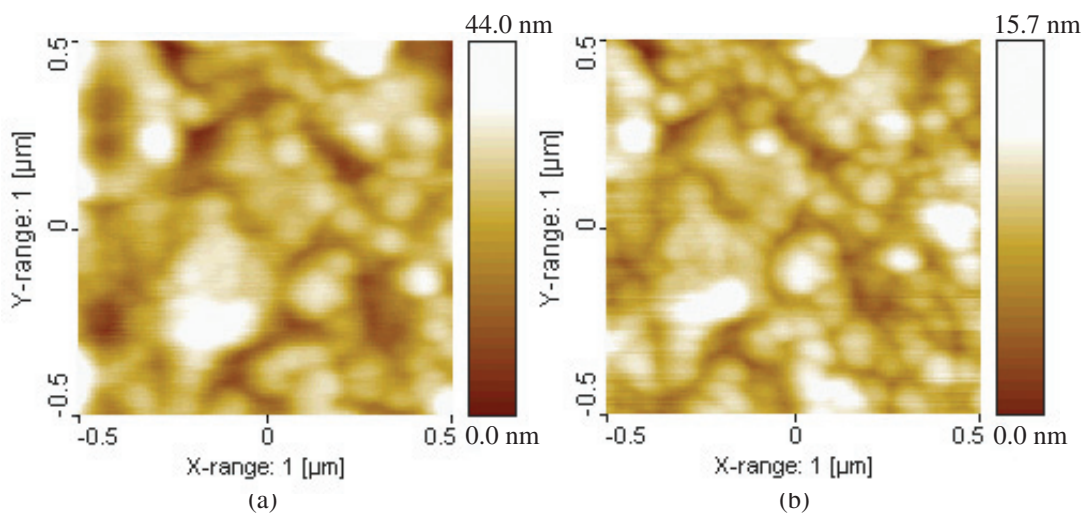


図 5.24: ITO 電極表面の観察 (a) 2Hz (128 秒) (b) 30Hz (8.5 秒)

最後に、走査速度 30Hz はソフトウェア側の制約によるものである (描画時間が SPI3800 プローブステーションの画像処理速度に制限されている) ことを付記する。

5.5 まとめ

第5章では、微細加工および高速走査への展開について述べた。これまで変位センサとして用いていた、PZT 薄膜カンチレバーに堆積されている PZT 薄膜をアクチュエータとして利用する。そのために必要となる、一般的な AFM で用いられている光てこ用のカンチレバーホルダを作製した。

逆圧電特性の評価により、PZT 薄膜カンチレバーが良好なアクチュエータとして機能していることを確認し、実際の駆動電圧に対する変位量を見積もった。

アクチュエータとしての応用として、ナノスケールでの微細加工を行った。チューブスキャナによるフィードバック制御状態で、その帯域を超えた高い周波数で PZT 薄膜カンチレバーを駆動させ、試料に接触させることでナノスケールでの機械的な微細加工に成功した。また CD-ROM 基板のピットと加工サイズを比較して、その記録密度が 100Gbyte/inch² に相当することが確認された。

最後に、ナノスケール評価において万能ツールである AFM の唯一の問題点である、その走査速度において、PZT 薄膜カンチレバーを実際にフィードバック制御系のアクチュエータとして組み込むことで、AFM の高速走査を図り、8.5 秒/枚にて表面形状像の取得に成功した。ただしこの 8.5 秒という値は、ソフトウェアの制約によるものであったことから、さらなる高速化は可能であると言及できる。

第6章 結論

PZT 薄膜カンチレバーを用いたプローブ顕微鏡の開発ならびに多機能化を図り、機能性材料のナノスケール構造物性の評価へ応用した。また一般的な AFM では難しい微細加工、高速観察を実現した。本章では、研究成果のまとめと今後の課題を述べる。

6.1 総括

(第 2 章) PZT 薄膜カンチレバーを用いたプローブ顕微鏡の動作原理

1. PZT 薄膜カンチレバーを用いた多機能走査プローブ顕微鏡にて、AFM だけでなく、ナノスケールでの光・電子物性評価を行う動作原理を解説した。
2. 一般的な SNOM の抱えるプローブの大量、安定生産の問題に対して PZT 薄膜カンチレバーを SNOM プローブとして用いることを提案した。
3. 一般的な AFM による KFM 測定時の背景雑音光に関する問題に対して、自己検出型である PZT 薄膜カンチレバーを用いることを提案した。

(第 3 章) PZT 薄膜カンチレバーの特性評価

1. PZT 薄膜カンチレバーの探針先端を SEM 観察し、その探針先端に問題があることを把握し改善した。
2. 探針先端の断面を EDS 観察することにより、これまで知り得なかった PZT 薄膜カンチレバーの探針構造を明らかにした。
3. PZT 薄膜カンチレバーの周波数特性および Q 値の評価のほか微小変位検出に重要となる圧電特性を評価した。
4. 単結晶基板の原子ステップが良好に観察され、その AFM としての基本性能に問題がないことを確認した。
5. ディスク基板、 LiNbO_3 導波路の SNOM 観察により、表面形状により探針が z 方向に上下する、いわゆる形状効果に起因する光学像であった。
6. PZT 薄膜カンチレバーの AFM/SNOM/KFM への応用に際して、それぞれの分解能の限界を考察した。

(第 4 章) 機能性材料のナノスケール構造物性評価への応用

1. SNOM としての装置性能を評価するために、ポリビニルアルコールならびにサイズ、あるいは組成の違う 2 種類のナノ粒子を用いた試料を提案し、実際に作製して観察を行った。直径 200nm のナノ粒子を分散させた試料において、SNOM 像で観察される干渉縞が、実験結果とシミュレーションにより、凹凸によって生成された散乱光に起因する干渉縞であると結論した。
2. 直径 40nm の PS ナノ粒子の、その高さ変化に伴う微小な光強度変化が感度良く検出することができた。さらに Au と PS の同一サイズ (直径 100nm) のナノ粒子分散試料を作製し、これまでの顕微鏡では不可能であったナノ粒子の識別に、PZT 薄膜カンチレバー多機能 SPM による SNOM および KFM 観察によって成功した。これにより Au と PS の屈折率の違いといった、材料物性に起因したナノスケール光学・電子物性評価が可能であることを確認した。
3. 分子エレクトロニクスにおいて、注目されている π 電子共役系材料、M5T 単分子膜のナノスケール光学・電気特性評価として、表面形状像/SNOM 像/表面電位像の同時観察を行い、また光による微小変位検出を行う一般的な AFM では不可能である、赤色光照射時の表面電位観察に成功した。
4. 強誘電体結晶の偏光顕微鏡観察と AFM/SNOM 観察とを比較し、AFM での表面形状像においては、研磨によるキズや残留物が確認されるのみであるのに対し、SNOM 像では偏光顕微鏡と同様の光学コントラストが得られたことから、表面形状に相関のない、材料固有の光学特性を観察・評価することに成功した。
5. 無機強誘電体薄膜である PZT 薄膜の X 線回折スペクトルによる結晶構造、D-E ヒステリシスカーブ測定により強誘電性を確認し、表面形状変化を伴わない微小分極領域を作製することができた。またナノスケール電気特性評価としての表面電位観察において、微小分極領域と相関のあるコントラストが得られた。
6. 有機強誘電体薄膜である P (VDF/TrFE) 薄膜の X 線回折スペクトルによる結晶構造、D-E ヒステリシスカーブ測定により強誘電性を確認し、表面形状変化を伴わない微小分極領域を作製することができた。またナノスケール電気特性評価としての表面電位観察において、微小分極領域と相関のあるコントラストが得られた。加えて微小分極領域と相関のある光学コントラストを得るために、P (VDF/TrFE) 薄膜を厚く堆積させるべく取り組んだが、高電圧でのポーリングの際に、PZT 薄膜カンチレバーに堆積されている Pt 膜が剥がれてしまう事象を確認した。

(第 5 章) PZT 薄膜カンチレバーによる微細加工および高速観察への展開

1. 変位センサとして用いていた、PZT 薄膜カンチレバーに堆積されている PZT 薄膜をアクチュエータとして利用するべく、一般的な AFM で用いられている光てこ用のカンチレバーホルダを作製した。
2. 逆圧電特性により、PZT 薄膜カンチレバーが良好なアクチュエータとして機能していることを確認し、実際の駆動電圧に対する変位量を見積った。
3. チューブスキャナによるフィードバック制御状態で、その帯域幅を超えた高い周波数で PZT 薄膜カンチレバーを駆動させ、試料に接触させることでナノスケールでの機械的な微細加工に成功した。また、CD-ROM 基板のピットと加工サイズを比較して、その記録密度が $100\text{Gbyte}/\text{inch}^2$ に相当することを確認した。
4. ナノスケール評価において万能ツールである AFM の唯一の問題点である、その走査速度を改善するため、PZT 薄膜カンチレバーをフィードバック制御系のアクチュエータとして組み込むことで、AFM の高速走査を図り 8.5 秒/枚にて表面形状像の取得に成功した。

本研究論文を通じて、PZT 薄膜カンチレバーを用いるダイナミックモード動作させた SPM の多機能化、すなわち SNOM および KFM として機能させることで、ナノスケールでの光学・電気特性評価に応用できること、また微細加工や高速観察への応用を示した。さらに PZT 薄膜カンチレバーを用いた AFM/SNOM/KFM としての理論的な分解能の限界を指摘し、具体的な改善方法を提案したことから、今後の進展も期待されるところである。

6.2 今後の課題

本研究では PZT 薄膜カンチレバーを用いた多機能 SPM の基本特性から、その応用に関する一通りの知見を得た。本研究装置 (PZT 薄膜カンチレバーを用いた多機能 SPM) がプローブ顕微鏡分野、さらにはナノテクノロジーにおける基盤技術のさらなる発展に寄与するべく、MEMS 技術を取り入れた PZT 薄膜カンチレバー、また新機能 SPM に対する期待は大きい。以下に、本研究の今後の課題とその展望を述べる。

Non-contact モード 動作

Non-contact モードによる動作は、まったく試料表面に触れずに探針が走査されるため、ダメージフリー (damage free) となる。PZT 薄膜カンチレバーの構造最適化、ならびに変位検出系の改良により微弱な引力を検出できるようになれば、Non-contact モードによる観察が可能となる。

真空中、液中への展開

真空中では、空気の粘性抵抗の減少によりカンチレバーの Q 値が増加することが知られている。そのため、現在の検出系をそのまま利用しても、Non-contact モードでの観察を実現できる可能性がある。また液中では著しくカンチレバーの Q 値が減少するが、PZT 薄膜カンチレバーに堆積されている PZT 薄膜をアクチュエータとして利用し、ダイナミックモード動作させることで、安定した液中 AFM 観察ができることから、ナノバイオロジー分野の発展にも寄与できる。

近接場光に起因しない散乱光の除去

PZT 薄膜カンチレバーは、近接場光に起因しない散乱光を除去するシールドを兼備していない。そのため全ての散乱光が検出され、得られる SNOM 像の干渉縞により、その解釈を難しくしている。この問題を改善するためには、金属薄膜コートによるシールドを作製する方法と z 軸変調により近接場光に起因する散乱光だけをロックイン検出する方法が考えられる。特に z 軸変調のロックイン検出は、PZT 薄膜カンチレバーがダイナミックモード動作していることが、そのまま利用できる可能性がある。

PZT 薄膜カンチレバーの構造最適化

PZT 薄膜カンチレバーの母材 Si の厚さだけでなく、幅や長さなどの寸法も最適化を行う。また SNOM 用あるいは KFM 用に特化した構造の PZT 薄膜カンチレバーが作製されるようになれば、その分解能においてもさらなる向上が期待される。

探針先端の Pt コート 膜厚の最適化

SNOM においては Pt コート 膜厚は薄く（あるいはコートなし）、KFM においては Pt コート 膜厚を厚くすることが肝要となり、実験的にも容易となる。しかし SNOM と KFM を同時観測するためには、Pt コート 膜厚は相反する条件となるため、その最適膜厚値を求める必要がある。

ナノスケールデバイス評価への応用

同一箇所での光・電子物性を評価できることから、有機 EL 素子などのナノスケールデバイスが実際に駆動する際、電子-正孔対の再結合による発光ダイナミクスの解明や更なる知見が得られる可能性がある。

マルチプローブおよびアレイ化

AFM による観察には時間を要する、といった AFM の唯一とも言える問題点は、マルチプローブあるいはアレイ化によるブレイクスルー（breakthrough）が期待されている。特に自己検出型の PZT 薄膜カンチレバーは、さらなる MEMS 技術の応用によって、その集積化動作の実現に近い状態にあると言える。

太陽電池評価装置への応用

エネルギー問題を見事に解決する太陽電池は、その高効率化やコストダウン（cost down）化に関する研究は、そのエネルギーを生み出すダイナミクスの解明が不完全であることから停滞気味であると言える。本研究装置は、ナノスケールで光・電子物性評価が可能であり、さらには背景雑音光が全くないことから、光照射時（すなわちデバイス動作時）での直接観察が可能となる。これにより新たな知見（表面再結合過程の詳細など）が得られることも期待できる。

本論文の最後に。本研究の背景にあるナノテクノロジーを含めて、様々な科学・技術における中核部分が、何らかの形で地球環境の改善に活用されるはずである。またそうでなければ、人類の生存、今後の繁栄は補償されない状況に追い込まれてしまう。しかし人類の英知をかたむけ、科学・技術の総力を結集することで、環境問題の解決は決して不可能ではない、と私は考えている。

付 録 A エバネッセント 光および近接場光の減衰定数

近接場光とエバネッセント光の特徴はよく似ているが、明確に区別しておく必要がある。近接場光の厚みは球の半径程度であったのに対し、エバネッセント光の厚みは光の波長程度である。以下、エバネッセント光が波長程度で局在することについて解説する。

エバネッセント 光 ^[120]

図 A.1 のように屈折率 n_h の物質 1 と屈折率 n_l の物質 2 が平面上の境界を形成して接しているとする。光が物質 1 側から境界面に向かい、入射角 θ_1 にて進むとき、その光の一部は屈折角 θ_2 にて物質 2 中へと透過し、残りは反射する。このとき θ_1 と θ_2 との間の関係を表すスネルの法則によると

$$n_h \sin \theta_1 = n_l \sin \theta_2 \quad (\text{A.1})$$

である。二つの物質の屈折率の大小関係が $n_h > n_l$ であるとき、式 (A.1) より必ず $\theta_1 > \theta_2$ であることが分かる。ここで θ_2 は 90° を超すことはないから、式 (A.1) を満たす最大の入射角を θ_c と書くことにすると

$$\sin \theta_c = \frac{n_l}{n_h} \quad (\text{A.2})$$

となる。この角度 θ_c は臨界角と呼ばれている。入射角が臨界角以上では入射角はすべて反射する（全反射）。図 A.1 はこのような全反射の起こっている状況を表している。

次に、入射角が臨界角より大きい場合 ($\theta_c < \theta_1 < 90^\circ$) について考える。この場合、透過光はないので、 θ_2 の値は存在しないが、数学的には θ_2 書くことができる。すなわち式 (A.1) を $\sin^2 \theta_2 + \cos^2 \theta_2 = 1$ の関係式を代入することにより

$$\cos \theta_2 = \pm i \sqrt{\frac{1}{n^2} \sin^2 \theta_1 - 1} \quad (\text{A.3})$$

を得る。ただし、ここでは $n \equiv n_l/n_h$ とおく。これは相対屈折率と呼ばれる。

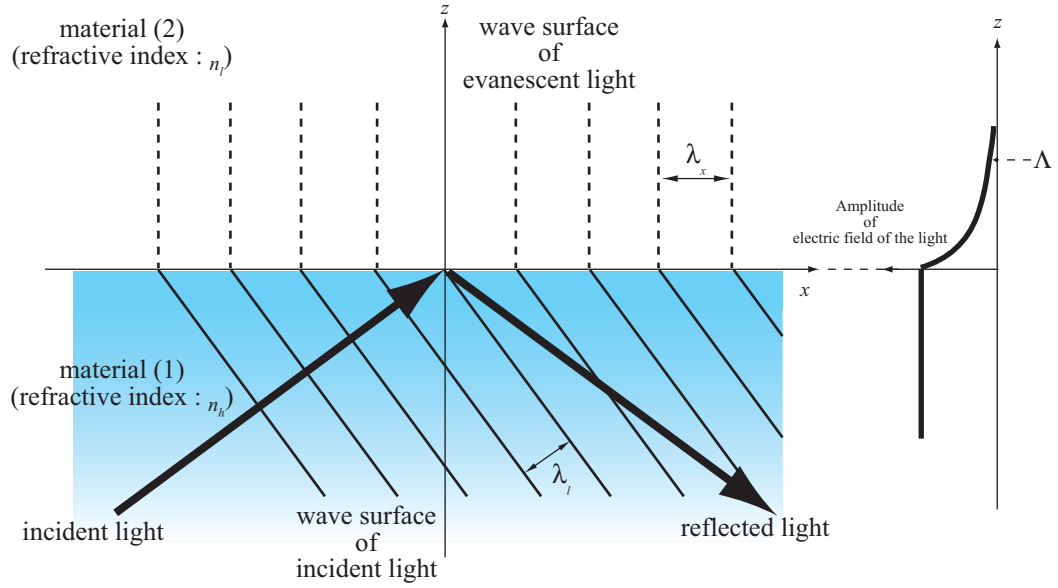


図 A.1: 全反射の際のエバネッセント光の発生

図 A.1 のように xz 平面内を光が進む場合、物質 2 に入り込む光があるとすれば、その電場ベクトルの大きさは

$$E(x, z) = E_0 \exp\{-i\omega t + ik_2(x \sin \theta_2 + z \cos \theta_2)\} \quad (\text{A.4})$$

と書ける。ここで、 $\omega (= 2\pi m)$ は角周波数、 k_2 は物質中の光の波数、この式の $\sin \theta_2$ 、 $\cos \theta_2$ にそれぞれ式 (A.1)、(A.3) を代入すると

$$E(x, z) = E_0 \exp\left\{-i\omega t + ik_2\left(\frac{x}{n} \sin \theta_1 \pm iz\sqrt{\frac{1}{n^2} \sin^2 \theta_1 - 1}\right)\right\} \quad (\text{A.5})$$

となる。ここで、右辺最後の項の符号 \pm のうち $-$ は不合理である。なぜなら $z \rightarrow \infty$ で $E(x, z)$ の絶対値 $|E(x, z)|$ は ∞ になってしまうからである。したがって、これを廃棄し、 $+$ 記号のみを残す。この結果

$$E(x, z) = E_0 \exp\left(-i\omega t + ik_2\frac{x}{n} \sin \theta_1\right) \exp\left(-k_2 z \sqrt{\frac{1}{n^2} \sin^2 \theta_1 - 1}\right) \quad (\text{A.6})$$

となる。(A.6) 式によれば、 $|E(x, z)|$ の値は z の増加とともに減少し、 $z = 1/(k_2 \sqrt{(1/n)^2 \sin^2 \theta_1 - 1})$ において $z = 0$ の値の $1/e$ になる。そこで

$$\lambda \equiv \frac{1}{k_2 \sqrt{\frac{1}{n^2} \sin^2 \theta_1 - 1}} \quad (\text{A.7})$$

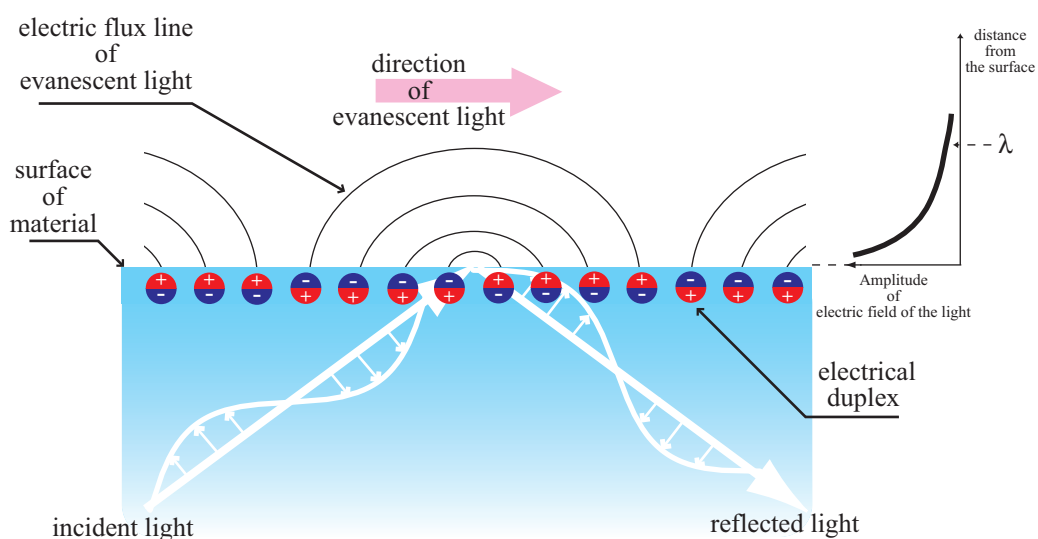


図 A.2: 全反射の際のエバネッセント光の発生の詳細

を染み出しの厚さと定義する。 $k_2 = 2\pi/\lambda_2$ なので λ は物質 2 中の光の波長 λ_2 程度の値をとることがわかる。すなわち、(A.6) 式は厚み λ をもって物質 2 側にしみ出した表面波を表していることがわかる。これは「エバネッセント光」とよばれている。さらに (A.6) 式右辺の第 1 の \exp の項を見れば、この光は x 方向に進むことがわかり、その波長は

$$\lambda_x = \frac{n\lambda_2}{\sin \theta_1} = \frac{\lambda_1}{\sin \theta_1} \quad (\text{A.8})$$

である。(λ_1 は物質 1 中の光の波長) エバネッセント光は境界表面に沿って進む波であり、境界面と垂直方向、すなわち物質 1 から物質 2 に向かうエネルギーの流れは存在しない。

全反射している光、および発生するエバネッセント光の様子を図 A.2 に示す。斜めに入射する光と全反射する光、物質中に発生する電気双極子モーメントのうちの境界近くにあるもの、その電気双極子モーメントが発生し平面状の物質表面にしみ出す電気力線などが描かれている。この電気力線によって表される光がエバネッセント光である。

エバネッセント光は無限の平面境界上を薄い膜のように覆うが、その厚みはこれらの電気力線の総和を計算すると求めることができる。その値は (A.7) 式に示すように光の入射角と波長に依存し、光の波長程度である。一方、図 2.26 や図 2.27 に示した球 S の場合、半径 a が光源の波長に比べて小さいので、それを構成する半径 a の微小球 S 中の電気双極子モーメントの配列は入射光の波長を反映することはできず、発生した近接場光の厚みは球 S の半径 a 程度となり、同時に散乱光も発生したのである。図 A.1、A.2 の平面の場合がむしろ非常に特殊な場合である。

近接場光 ^[120]

電磁誘導に関する「ファラデー (Faraday) の法則」、すなわち「磁場が変化すると電場が生じる」現象を表す式として

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (\text{A.9})$$

がある。次に、「アンペール (Ampere) の法則」すなわち「電流が流れると磁場が生じる」現象を表す式として

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{j} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (\text{A.10})$$

がある。また電場に関する「ガウス (Gauss) の法則」、すなわち「電気力線は正電荷から流れ出し、負電荷に流れ込む」現象を表す式として

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0} \quad (\text{A.11})$$

がある。さらに、磁荷には単磁極が存在しないから「磁束密度線は閉曲線になる」現象を表す式として

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (\text{A.12})$$

がある。これら 4 つの式の組は「マクスウェル (Maxwell) 方程式」と呼ばれている。さらに、

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} \quad (\text{A.13})$$

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \quad (\text{A.14})$$

がある。この二つの式は「媒質方程式」とよばれている。ここで、 ε 、 μ はそれぞれ媒質の誘電率、透磁率である。

電場、磁場の時間的、空間的变化は $e^{-i\omega t + i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ であるとする。ただし ω は各周波数、 k は波数である。いま、真空中を考えると $\mathbf{j} = 0$ 、 $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E}$ 、 $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$ となり、また $\partial/\partial t = -i\omega$ 、真空中での電磁場の位相速度 c は $1/\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0} = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m/s}$ であることから、(A.10) 式より

$$\mathbf{E} = i\frac{c^2}{\omega} \nabla \times \mathbf{B} = i\frac{c}{k} \nabla \times \nabla \times \mathbf{A} \quad (\text{A.15})$$

を得る。

ただし、中辺から右辺へは $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ を代入した。ところで磁場を発生するのは電流なのでベクトルポテンシャルを

$$\mathbf{A} \equiv \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{\mathbf{j}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \quad (\text{A.16})$$

と定義する。式 (A.16) は、 $e^{-i\omega t+ikr}$ のように変化する場に対しては

$$\mathbf{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{\mathbf{j}(\mathbf{r}') e^{ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \quad (\text{A.17})$$

となり、これは

$$\mathbf{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e^{ikr}}{r} \int \mathbf{j}(\mathbf{r}') d^3r' \quad (\text{A.18})$$

と変形できることが知られている。さらにまた、

$$\int \mathbf{j}(\mathbf{r}') d^3r' = - \int \mathbf{r}' (\nabla_{\mathbf{r}'} \cdot \mathbf{j}) d^3r' \quad (\text{A.19})$$

と変形できる。ただし、 $\nabla_{\mathbf{r}'}$ は \mathbf{r}' に関する微分演算子である。また電荷の連続方程式⁽ⁱ⁾である $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0$ を代入すると

$$\int \mathbf{j}(\mathbf{r}') d^3r' = -i\omega \int \mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') d^3r' \quad (\text{A.20})$$

となる。ここで $\partial/\partial t = i\omega$ を使用している。さらに電気双極子モーメント \mathbf{p} を

$$\mathbf{p} \equiv \int \mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') d^3r' \quad (\text{A.21})$$

と定義すると式 (A.19) ~ (A.21) より

$$\mathbf{A} = -\frac{i\omega\mu_0}{4\pi} \mathbf{p} \frac{e^{ikr}}{r} \quad (\text{A.22})$$

を得る。これを $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ に代入すると

$$\mathbf{B} = \frac{\omega\mu_0 k}{4\pi} \mathbf{n} \times \mathbf{p} \left(\frac{e^{ikr}}{r} \right) \left(1 - \frac{1}{ikr} \right) \quad (\text{A.23})$$

となる。この式 (A.23) は電気双極子モーメントがその周囲の空間に作る磁場を表している。ここで、 \mathbf{n} はベクトル \mathbf{r} の単位ベクトルである。また式 (A.23) を式 (A.15) に代入すると

$$\mathbf{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon} \left\{ k^2 (\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \times \mathbf{n} \left(\frac{1}{r} \right) + 3[\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}] \left(-\frac{ik}{r^2} + \frac{1}{r^3} \right) \right\} e^{ikr} \quad (\text{A.24})$$

を得る。この式は電気双極子モーメントがその周囲の空間に作る電場を表している^[205]。この式右辺の第 1、2、3 項はそれぞれ $(kr)^{-1}$ 、 $(kr)^{-2}$ 、 $(kr)^{-3}$ に比例している。 $kr \ll 1$ のときはこの三つの項の中で第 3 項の $(kr)^{-3}$ が最大なので、第 3 項は \mathbf{p} に近接した領域の電場成分を表している。一方、 $kr \gg 1$ のときは第 1 項の $(kr)^{-1}$ が最大なので、第 1 項は \mathbf{p} の遠方領域の電場成分を表すこととなる。

⁽ⁱ⁾ 電荷についての保存則であり、ある場所からの電荷の発散量は、そこでの電荷の減少量に等しい、すなわち電荷は自然発生も自然消滅もしない。

付 録 B エネルギー分散形 X 線分析の 空間分解能とパラメータ

特性 X 線の発生は、入射電子による内殻電子励起によって生じる現象である。つまり内殻の電子がより高い準位に励起され、電子軌道内に出来た空孔 (hole) が外側軌道の電子によって埋められる際に、余分なエネルギーとして放出されるのが特性 X 線である。高エネルギー準位にある電子が、空孔に落ちこむ際には選択則 (selection rule) すなわち軌道量子数 l の変化が $\Delta l = \pm 1$ を満足する特定の遷移のみが許される。

実際に試料から発生した特性 X 線の分光には、エネルギー分散形 X 線分光法 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy ; EDS) と波長分散形 X 線分光 (Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy ; WDS) がある。

そのうちの EDS は主に SEM などに取り付けられ、試料に入射する電子線によって発生する X 線のエネルギーを検出・信号処理することにより試料に含まれる元素およびその量を求めるものである。ここでは EDS の空間分解能およびパラメータの詳細について述べる。

信号発生と発生領域

入射電子は試料内で原子と次々と衝突・散乱しながら進入していく際に、信号を発生する。入射電子が十分に細いビームであっても信号発生領域はある有限の深さ、幅を持つ。そのため精密な分析を行うためには、構成元素がどのような影響を与えているのか、どれほどの領域に及んでいるのか、を十分把握する必要がある。

一般に、入射電子の拡散領域がそのまま信号発生領域にはならない。それぞれの信号には、試料内部から表面へ脱出するために必要なエネルギーの下限があり、試料内部のある位置における入射電子のもつエネルギーが重要となる。

しかし X 線の場合は、発生した後の脱出に関しては考慮する必要はなく、最小励起電圧と入射電子エネルギーの関係が重要である。それに対して二次電子、オージェ電子、反射電子などでは脱出距離の方がむしろ支配的である。各種信号の発生模式図を図 B.1 に示す。

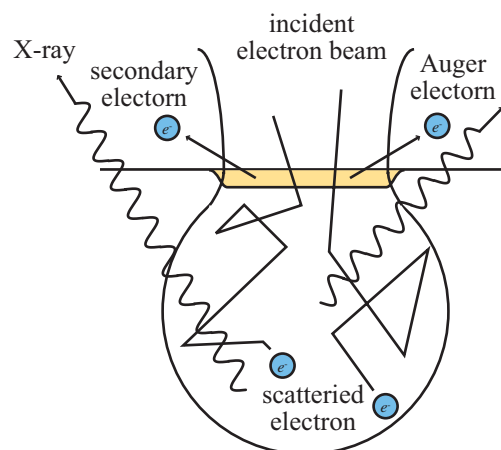


図 B.1: 各種信号の発生模式図

空間分解能 ^[143]

EDSにおける空間分解能とは、試料の観察あるいは分析を行う際の試料の微小部分の本来の形状を正しく表示する能力と、目的とする分析対象物あるいは領域を、近傍の他の対象物あるいは領域から正確に区別して定性、定量、その他の分析を行うときの精度を保証する能力のことである。

エネルギー分散形 X 線分析の空間分解能を述べる際に重要となる、入射電子の平均自由行程、散乱角、エネルギー損失より、電子の拡散領域（すなわち特性 X 線の発生領域）を考察する。

● 平均自由行程

試料表面に入射した電子が 1 回の散乱を受けるまでに進む距離の平均（mean free path） λ は、

$$\lambda = \frac{1}{n\Sigma} = \frac{A}{N_A\rho\Sigma} \quad (\text{B.1})$$

（ n : 単位体積当たりの原子数、 Σ : 散乱全断面積、 N_A : アボガドロ数、 ρ : 密度、 A : 原子量）で与えられる。ここで散乱全断面積は、被弾性散乱の効果が考慮され

$$\Sigma = \frac{\pi Z(Z+1)e^4}{4\beta(\beta+1)E^2} \quad (\text{B.2})$$

で与えられる。ここで Z 、 e 、 E は、それぞれ原子番号、電子の電荷量、電子の運動エネルギーである。また β は、加速電圧 V の際のスクリーニングパラメー

タ (screening parameter) ($\beta = 5.44Z^{\frac{2}{3}}/V$) である。したがって

$$\lambda = \frac{4\alpha(\beta + 1)E^2A}{\pi N_A \rho Z(Z + 1)e^4} \quad (\text{B.3})$$

となる。ここで β は $10^{-2} \sim 10^{-4}$ であるので

$$\beta + 1 \approx 1 \quad (\text{B.4})$$

とすると

$$\lambda = 5.54 \times 10^{-2} \times \frac{VA}{\rho Z^{\frac{1}{3}}(Z + 1)} \quad (\text{B.5})$$

となる。

式 (B.5) より、Au (gold) の 15kV の入射電子の平均自由行程 λ は、Au の原子番号 Z (79)、原子量 A (179)、平均密度 ρ (19.3g/cm⁻³) から約 25[Å] と算出される。

● 散乱角

立体角 Ω を定義し、入射電子がどれだけの角度において散乱されたのかは、立体角 Ω と $\Omega + d\Omega$ を用い、散乱される確率を $P(\omega)d\Omega$ とすれば

$$P(\omega)d\Omega = \frac{\alpha(\beta + 1)}{\pi(1 - \cos\omega + \beta)^2} \quad (\text{B.6})$$

となる。ここで $P(\omega)$ の累積関数である $F(\omega)$ は、離散角 ω と回転角 ϕ を用いて

$$F(\omega) = \int_0^{2\pi} \int_0^\omega P(\omega) \sin\omega d\omega d\phi \quad (\text{B.7})$$

で表される。式 (B.4) を用いて、 $\cos\omega$ について表すと

$$\cos\omega = 1 - \frac{2\beta F(\omega)}{1 + \beta - F(\omega)} \quad (\text{B.8})$$

となる。この $F(\omega)$ には乱数 [0.00~1.00] が対応し、一般的には ω が計算される。また傾向としては、加速電圧が高く原子番号が小さいと散乱角は小さくなる。

● エネルギー損失

電子が試料中を dl 進むときのエネルギー損失を dE とすると、損失率 dE/dl は

$$\frac{dE}{dl} = S \quad (\text{B.9})$$

によって表され、 S [keV/cm] は阻止能 (stopping power) と呼ばれる。この S は

$$S = 7.86 \times 10^4 \times \frac{\rho Z}{AV} \ln \frac{1166 \times V}{J} \quad (\text{B.10})$$

(J : 平均イオン化エネルギーであり材料に固有の値) により与えられる。

- 電子の拡散領域

これまで求めた平均自由行程 λ 、散乱角 ω 、阻止能 S から拡散領域 R を求められる。しかし一般的には、実用的な R が議論されることが多い。そのため、ここでは実効的な深さ R_s [μm] として

$$R_s = \frac{1}{40} \cdot \frac{AV^{1.7}}{\rho Z} \quad (\text{B.11})$$

を用いる。そして R_s に対する R_{s1}, R_{s2}, R_{sw} は、

$$R_{s1} = \frac{1 + 2\gamma - 0.2\gamma^2}{2(1 + \gamma)^2} R_s \quad (\text{B.12})$$

$$R_{s2} = R_s - R_{s1} \quad (\text{B.13})$$

$$R_{sw} = \frac{1.1\gamma}{1 + \gamma} R_s \quad (\text{B.14})$$

で求まり (ここで $\gamma = 0.187^{2/3}$ で表される。) R_{s1} を中心とした半径 R_{s2} の円によってできる領域が実効的拡散領域である。実際に加速電圧 15kV での Au では、 $R_s=482\text{nm}$ 、 $R_{s2}=200\text{nm}$ 、 $R_{sw}=40\text{nm}$ となる。これらの結果より、実効的拡散領域を模式的に表したものを図 B.2 として示す。

また、図 B.2 中の ω_1 は式 (B.8) の $F(\omega) = 0.90$ を代入したときの値であり、また ω_2 は $F(\omega) = 0.99$ としたときの値である。すなわち

$$\cos \omega_1 = 1 - \frac{2\beta \times 0.90}{1 + \beta - 0.90} \quad (\text{B.15})$$

$$\cos \omega_2 = 1 - \frac{2\beta \times 0.99}{1 + \beta - 0.99} \quad (\text{B.16})$$

より、 $\omega_1 = 19.8^\circ$ 及び $\omega_2 = 39.5^\circ$ となる。

この $F(\omega)$ は散乱確率の累積関数であり、乱数 [0.00~1.00] が対応する。そして $F(\omega)$ が大きくなると ω が大きくなることから、入射電子が ω_1 内で散乱される確率が 90% となる。言い換えれば、入射電子の 90% は ω_1 の間に侵入する。 ω_2 に関しても同様である。これらによって電子密度を表示できることになる。

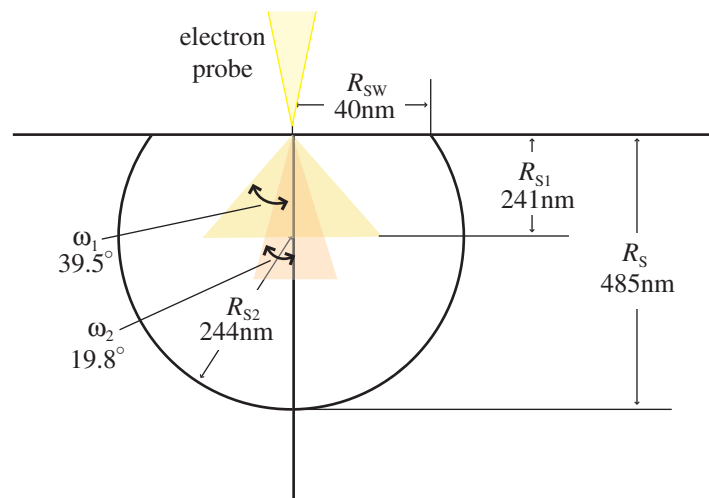


図 B.2: Au (バルク) への入射電子の拡散領域モデル

この ω_1 と ω_2 は入射直後の散乱角であり、散乱を繰り返すうちに ω_1 や ω_2 からはずれる電子が増加してくる。そこで深さに対しては、ある程度のところで制限をする。また散乱をまったく受けずに試料を突き抜ける入射電子も確率的には 0 ではない。さらに試料は、均一な密度を持つバルク状態と仮定したものである。そのため現実的な計算では、実際のデータ解析上の実用性が高いと判断される範囲を拡散領域とする。

特性 X 線の検出

試料から発生する X 線は、軌道電子の帯間遷移によるもの (特性 X 線) と制動輻射によるもの (連続 X 線) がある。入射電子のエネルギーに依存して発生する、これらの X 線はいずれも無差別に半導体検出器 (SSD : Solid State Detector) に検出される。しかし連続 X 線は、EDS 分析の際には取り除かれるべきものである。

特性 X 線の検出の模式図を図 B.3 に示す。試料から発生した X 線は、コリメータ (collimator) を通過して検出器に入射する。EDS に用いられている検出器には、高純度の Si 単結晶に微量の Li をドーブ (doped) された SSD が一般的に用いられている。SSD は一種の固体電離箱で X 線が入射すると、その X 線のエネルギーに比例した電荷が発生する。この電荷は電界効果型トランジスタ (FET : Field Effect Transistor) で蓄積され、電荷量に比例した波高値を持つパルス電圧を発生させる。これを多重波高分析器 (MCA : Multi-Channel pulse height Analyzer) で、波高値ごとのパルス数として計測し表示する。こうして横軸に X 線のエネルギー、縦軸に X 線のフォトン数をプロットしたスペクトルが得られ、このスペクトルから定性分析により含有元素を調べたり、それらの含有量を定量分析により算出することができる。

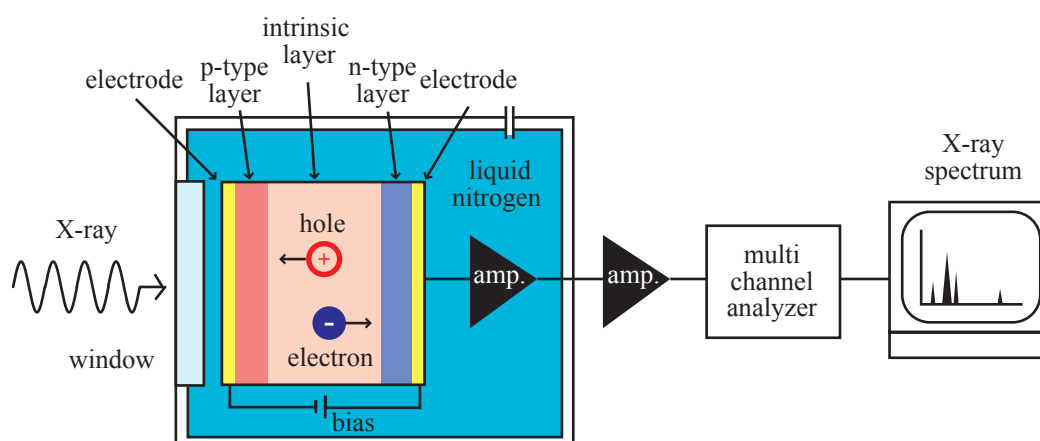


図 B.3: EDS による X 線検出ブロック図

ここで注意する点は、定性・定量分析はコンピュータソフトにより行われることである。つまり EDS のメーカーによって、バックグラウンドスペクトル (background spectrum) の除去方法などに独自の計算式が使われる。そのため EDS 測定の際には、得られる結果に注意が必要である。

EDS 測定装置の特徴とパラメータ

本研究で使用した測定装置は電界放射走査電子顕微鏡 (JSM-6500F ; JEOL) に取り付けられているエネルギー分散形 X 線分析装置 (JED-2200F) である。また定性・定量分析プログラム (EX-57030)、デジタルマッピングソフトウェア (EX-55020)、ミニカップ形 EDS 検出器 (EX-64173MHP)⁽ⁱ⁾ を使用している。

● 装置の特徴

X 線検出器には Si (Li ドープ) の代わりに高純度 Si が用いられている。従来の装置では Li の拡散を防ぐために液体窒素が常時必要とされるが、本システムでは使用時以外では、液体窒素を供給する必要はない。また定量分析の際に、通常は既知組成の標準試料の定量結果と比較することで分析が行われるが、本システムでは標準試料を必要としない「スタンダードレス ZAF 補正」演算によって、比較的精度の良い定量分析が行える。

⁽ⁱ⁾ bias -400V で分解能 133eV であり、UTW (Ultra Thin Window) が採用されている。

- ZAF 補正

実際に得られる測定結果から定量分析を行う場合には、特性 X 線の発生領域、発生量を単純に考慮しただけでは定量分析は十分な精度とは言えない。なぜならば実際に計測される X 線強度は、以下の要因などで容易に変化してしまうからである。

1. 原子番号効果 (Z)

入射する電子がイオン化エネルギーを有したままで試料外に脱出してしまふなど、試料の平均原子量の違いによって X 線発生寄与率が変化する効果

2. 吸収効果 (A)

発生した X 線が試料自身で吸収される効果

3. 蛍光励起効果 (F)

試料から発生した一次 X 線により、他の特性 X 線や連続 X 線の二次 X 線が励起される効果

EDS 測定では、これらについては「ZAF 補正」と呼ばれる補正演算を行っている。また k-レシオ (ratio) と呼ばれる、標準試料に対する未知試料の特性 X 線強度比が導入される。これらにより試料の組成は、ZAF 補正によって演算された補正係数に k-レシオをかけることで正確に定量分析が行えるようになる。

- その他のパラメータ

測定時間は 30 秒、加速電圧は 15kV で一定とした。これにより発生および検出される X 線の量が充分であり、定量分析値のばらつきは無視できると考えられる。また加速電圧が小さい場合 (10kV 以下) では、測定時間を増すことで補償してやれば定量値に対するばらつきも軽減できる。しかし、このことは定量分析に対する時間的制約を与えることになり、適用する範囲 (測定時間が長くなる) が制限される。

また SEM ホールピース (hole piece) と試料との間の距離、すなわち作動距離 (Working Distance ; WD) は、短くした方が X 線の検出量は多くなる。これは試料と検出器の距離が変化することで立体角が変化するためであるが、実際には WD の変化に対する検出器実効面積の変化や、WD そのものの値を数値情報として得ることは難しい。ただし、先に述べたように単位時間に対する X 線の検出量を増加させ、定量分析の精度を向上させたいときには、有効な手段の一つであることを附記する。

参考文献

- [1] [Website] <http://www.kantei.go.jp/>
- [2] 松重和美、田中一義: 分子ナノテクノロジー, 化学同人 (2002)
- [3] 川合知二: ナノテクノロジー入門, オーム社 (2001)
- [4] 池澤直樹: ナノテクが日本を救う, 講談社 (2002)
- [5] [Website] <http://www.nanonet.go.jp/>
- [6] 嶋本伸雄: ナノバイオロジー入門, 講談社サイエンティフィク (1994)
- [7] [Website] <http://www.nobel.se/>
- [8] 小柴昌俊: ニュートリノ天体物理学入門, ブルーバックス (2002)
- [9] 吉田多見男、田中耕一、井戸豊、秋田智史、吉田佳一: 応用物理, **72** (2003) 999.
- [10] 白川英樹: 応用物理, **65** (1996) 853.
- [11] 田辺良美: 電子顕微鏡利用の基礎, 共立出版 (1975)
- [12] 堀内繁雄: 高分解能電子顕微鏡-原理と利用法-, 共立出版 (1988)
- [13] 進藤大輔: 材料評価のための分析電子顕微鏡法, 共立出版 (1999)
- [14] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel : *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982) 57.
- [15] 西川治: 走査型プローブ顕微鏡, 丸善 (1998)
- [16] 森田清三: 走査型プローブ顕微鏡, 丸善 (2000)
- [17] G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber : *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 930.
- [18] C. M. Mate, G. M. McClelland, R. Erlandsson, S. Chiang : *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 1942.
- [19] Y. Martin, H. K. Wickramasinghe : *Appl. Phys. Lett.* **50** (1987) 1455.

- [20] Y. Martin, D. W. Abraham, H. K. Wickramasinghe : *Appl. Phys. Lett.* **52** (1988) 1103.
- [21] N. A. Burnham, R. J. Colton : *J. Vac. Sci. & Technol. A* **7** (1989) 2906.
- [22] 森田清三: はじめてのナノプローブ技術, 工業調査会 (2001)
- [23] D. M. Eigler, E. K. Schweizer : *Nature* **344** (1990) 524.
- [24] R. S. Robinson : *J. Microscopy* **152** (1988) 387.
- [25] S. C. Minne, S. R. Manalis, C. F. Quate : *Bringing Scanning Probe Microscopy Up To Speed*, Kluwer Academic Publishers (1999)
- [26] T. Ito, S. Okazaki : *Nature* **406** (2000) 1027.
- [27] 大津元一: 近接場ナノフォトンクスハンドブック, オプトロニクス社 (1997)
- [28] R. G. Nuzzo, D. L. Allara : *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 4481.
- [29] 野田啓: 「強誘電性低分子蒸着薄膜の構造制御及びその電気的特性とデバイス応用性に関する研究」, 博士論文 (2002)
- [30] 川辺和夫: 強誘電体, 共立出版 (1971)
- [31] 岡崎清: セラミック誘電体工学, 学献社 (1992)
- [32] 鈴木 雄: 電子物性, 共立出版 (1989)
- [33] 高木豊、田中哲朗: 驚異のチタバリ, 丸善 (1990)
- [34] J. T. Evans, R. Womack : *J. Solid State Circuit* **23** (1988) 1171.
- [35] M. Okuyama, Y. Matsui, H. Nakano, Y. Hamakawa : *Ferroelectrics* **33** (1981) 235.
- [36] H. Moilanen, J. Lappalainen, L. Laitinen, S. Leppävuori : *Sens. Actuators A* **42** (1994) 421.
- [37] T. Kawaguchi, H. Adachi, K. Setsune, O. Yamazaki, K. Wasa : *Appl. Opt.* **23** (1984) 2187.
- [38] 宮沢信太郎: 光学結晶, 培風館 (1995)
- [39] 沖野裕丈: 「強誘電体 PZT の MOCVD 薄膜における電気的特性に関する研究」, 博士論文 (2002)

- [40] E. Thielicke, E. Obermeier : *Mechatronics* **10** (2000) 431.
- [41] 一ノ瀬昇: 圧電セラミックス新技術, オーム社 (1991)
- [42] 南日康夫、相澤益男: 機能薄膜プロセス技術集成, 丸善 (1985)
- [43] 眞岩宏司、一ノ瀬昇: 応用物理, **71** (2002) 1227.
- [44] A. M. Flynn, L. S. Tavrov, S. F. Bart, R. A. Brooks, D. J. Ehrlich, K. R. Udayakumar, L. E. Cross : *J. Microelectromech. Syst.* **1** (1992) 44.
- [45] L. Cao, S. Mantell, D. Polla : *Sens. Actuators A* **94** (2001) 117.
- [46] S. Watanabe, T. Fujiu, T. Fujii : *Appl. Phys. Lett.* **66** (1996) 1481.
- [47] T. Fujii, S. Watanabe, M. Suzuki, T. Fujiu : *J. Vac. Sci. & Technol. B* **13** (1995) 1119.
- [48] S. Watanabe, T. Fujii : *Rev. Sci. Instrum.* **67** (1996) 3898.
- [49] T. Fujii, S. Watanabe : *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 467.
- [50] 藤井透:「 Development of scanning probe microscopy for dimensional metrology 」, 博士論文 (1996)
- [51] 渡辺俊二:「 Pb 系強誘電薄膜の作製と原子間力顕微鏡への応用 」, 博士論文 (1996)
- [52] T. Fujii, K. Imabori, H. Kawakatsu, S. Watanabe, H. Bleuler : *Nanotechnology* **10** (1999) 380.
- [53] G. H. Buh, J. J. Kopanski, J. F. Marchiando, A. G. Birdwell : *J. Appl. Phys.* **94** (2003) 2680.
- [54] T. Arai and M. Tomitori : *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) 3855.
- [55] N. Hayazawa, A. Tarun, Y. Inouye, S. Kawata : *J. Appl. Phys.* **92** (2002) 6983.
- [56] M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle, H. K. Wickramasinghe : *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 2921.
- [57] Y. Martin, C. C. Williams, H. K. Wickramasinghe : *J. Appl. Phys.* **61** (1987) 4723.
- [58] G. Meyer, N. M. Amer : *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 1045.

- [59] S. Alexander, L. Hellemans, O. Marti, J. Schneir, V. Elings, P. K. Hansma : *J. Appl. Phys.* **65** (1987) 164.
- [60] T. R. Albrecht, C. F. Quate : *J. Vac. Sci. & Technol. A* **6** (1987) 271.
- [61] S. Akita, H. Nishijima, Y. Nakayama, F. Tokumasu, K. Takeyasu : *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32** (1999) 1044.
- [62] W. P. King, T. W. Kenny, K. E. Goodson, G. Cross, M. Despont, U. Dürig, H. Rothuizen, G. K. Binnig, P. Vettiger : *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 1300.
- [63] G. Meyer, N. M. Amer : *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 2089.
- [64] P. Muralt, D. W. Pohl : *Appl. Phys. Lett.* **48** (1986) 514.
- [65] B. D. Terris, J. E. Stern, D. Rugar, H. J. Mamin : *J. Vac. Sci. & Technol. A* **8** (1990) 374.
- [66] R. Giles, J. P. Cleveland, S. Manne, P. K. Hansma, B. Drake P. Maivald, C. Boles, J. Gurley, V. Elings : *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993) 617.
- [67] E. Betzig, P. L. Finn, J. S. Weiner : *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 2484.
- [68] E. Betzig, J. K. Trautman, R. Wolfe, E. M. Gyorgy, P. L. Finn, M. H. Kryder, C.-H. Chang : *Appl. Phys. Lett.* **61** (1992) 142.
- [69] D. W. Pohl, L. Novotny : *J. Vac. Sci. & Technol. B* **12** (1994) 1441.
- [70] S. Jiang, N. Tomita, H. Ohsawa, M. Ohtsu : *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) 2107.
- [71] T. Pangaribuan, K. Yamada, S. Jiang, H. Ohsawa, M. Ohtsu : *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) L1302.
- [72] T. Saiki, S. Mononobe, M. Ohtsu N. Saito, J. Kusano : *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 1996.
- [73] T. Yatsui, M. Kourogi, M. Ohtsu : *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 2090.
- [74] T. Saiki, K. Matsuda : *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) 2773.
- [75] S. Hosaka, T. Shintani, A. Kikukawa, K. Itoh : *Appl. Surf. Sci.* **140** (1999) 388.
- [76] C. C. Williams, H. K. Wickramasinghe : *Appl. Phys. Lett.* **49** (1986) 1587.
- [77] P. K. Hansma, B. Drake, O. Marti, S. A. C. Could, C. B. Prater : *Science* **243** (1989) 641.

- [78] C. C. Williams, H. K. Wickramasinghe : *Nature* **344** (1990) 317.
- [79] Y. Cho, A. Kirihara, T. Saeki : *Rev. Sci. Instrum.* **67** (1996) 2297.
- [80] M. Gauthier, M. Tsukada : *Phys. Rev. B* **60** (1999) 11716.
- [81] W. Denk, D. W. Pohl : *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 2171.
- [82] L. M. Eng, Ch. Seuret, H. Looser, and P. Günter : *J. Vac. Sci. & Technol. B* **14** (1996) 1386.
- [83] 小林圭: "Applications of Scanning Probe Methods to Surface Investigations on Ultrathin Organic Films" , 博士論文 (2000)
- [84] 福間剛士: "Applications of Dynamic Force Microscopy to Molecular-Scale Investigations on Organic Ultrathin Films" , 博士論文 (2003)
- [85] N. Suehira, Y. Tomiyoshi, K. Sugiyama, S. Watanabe, T. Fujii, Y. Sugawara and S. Morita : *Appl. Surf. Sci.* **157** (2000) 343.
- [86] T. Uozumi, Y. Tomiyoshi, N. Suehira, Y. Sugawara, S. Morita : *Appl. Surf. Sci.* **188** (2002) 279.
- [87] H. Yamada, T. Fujii, K. Nakayama : *J. Vac. Sci. & Technol. A* **6** (1983) 293.
- [88] G. Neubauer, S. R. Cohen, G. M. McClelland, D. Horne, C. M. Mate : *Rev. Sci. Instrum.* **61** (1996) 2296.
- [89] M. Tortonese, R. C. Barrett, C. F. Quate : *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 834.
- [90] P. Guthner, U. Ch. Fisher, K. Dransfeld : *Appl. Phys. B* **48** (1989) 89.
- [91] T. Arai, M. Tomitori : *Appl. Surf. Sci.* **188** (2002) 292.
- [92] J. Tansock, C. C. Williams : *Ultramicroscopy* **42-44** (1992) 1464.
- [93] T. Itoh, T. Suga : *J. Vac. Sci. & Technol. B* **12** (1994) 1581.
- [94] T. R. Albrecht, S. Akamine, M. J. Zdebkik, C. F. Quate : *J. Vac. Sci. & Technol. A* **8** (1990) 317.
- [95] S. C. Minne, S. R. Manalis, and C. F. Quate : *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 3918.
- [96] Y. Ohba, M. Miyauchi, T. Tsurumi, M. Daimon : *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 4095.

- [97] M. Lebedev, J. Akedo, Y. Akiyama : *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) 5600.
- [98] 平井平八郎: 電気・電子材料, オーム社 (1994)
- [99] 一ノ瀬昇: 電気電子機能材料, オーム社 (2003)
- [100] S. Morita, R. Wiesendanger, E. Meyer, : *Noncontact Atomic Force Microscopy*, Springer Verlag (2002)
- [101] C. Kittel : 固体物理学入門, 丸善 (1998)
- [102] N. Sasaki and M. Tsukada : *Phys. Rev. B* **52** (1995) 8471.
- [103] S. A. C. Gould, K. Burke, P. K. Hansma : *Phys. Rev. B* **40** (1989) 5363.
- [104] Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller, V. B. Elings : *Surf. Sci. Lett.* **290** (1993) L688.
- [105] F. J. Giessibl : *Science* **267** (1995) 68.
- [106] M. Bammerlin, R. Lüthi, E. Meyer, A. Baratoff, J. Lü, M. Guggisberg, C. Loppacher, C. Gerber, H. -J. Güntherodt : *Appl. Phys. A* **66** (1998) S293.
- [107] K. Kobayashi, H. Yamada, T. Horiuchi, K. Matsushige : *Appl. Surf. Sci.* **140** (1999) 281.
- [108] S. Kitamura, M. Iwatsuki : *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (1995) L145.
- [109] Y. Sugawara, M. Ohta, H. Ueyama, S. Morita : *Science* **270** (1995) 1646.
- [110] R. Erlandsson, L. Olsson, P. Mårtensson : *Phys. Rev. B* **54** (1996) R8309.
- [111] P. Güthner : *J. Vac. Sci. & Technol. B* **14** (1996) 2428.
- [112] N. Nakagiri, M. Suzuki, K. Okiguchi, H. Sugimura : *Surf. Sci.* **373** (1997) L329.
- [113] K. Fukui, H. Onishi, Y. Iwasawa : *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 4202.
- [114] 森田清三: 原子・分子のナノ力学, 丸善 (2003)
- [115] 田中守也: 電気・電子基礎数学, オーム社 (1993)
- [116] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne, and D. Rugar : *J. Appl. Phys.* **69** (1991) 668.
- [117] 福間剛士: 修士論文, 京都大学工学研究科 (2000)
- [118] 小沢俊行: PLL 周波数シンセサイザ・回路設計法, 総合電子出版社 (1995)

- [119] [Website] <http://www.kyotoinstruments.com/>
- [120] 大津元一、小林 潔: 近接場光の基礎, オーム社 (2003)
- [121] 河田聡: ここまできた光記録技術, 工業調査会 (2001)
- [122] 河田聡: 超解像の光学, 学会出版センター (1999)
- [123] E. A. Synge : *Phil. Mag.* **6** (1928) 356.
- [124] 大津元一、河田聡、堀裕和: ナノ光工学ハンドブック, 朝倉書店 (2002)
- [125] H. A. Bethe : *Phys. Rev.* **66** (1944) 163.
- [126] E. A. Ash, G. Nichols : *Nature* **237** (1972) 510.
- [127] 青木裕之: 「Nanometric Structures and Nanosecond Dynamics of Polymers Studied by Fluorescence methods」, 博士論文 (2001)
- [128] 金田昭男: 「顕微分光を用いた InGaN 系量子井戸構造の光物性に関する研究」, 博士論文 (2002)
- [129] K. Nakajima, R. Micheletto, K. Mitsui, T. Isoshima, M. Hara, T. Wada, H. Sasabe, W. Knoll : *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) 3949.
- [130] P. N. Minh, T. Ono, M. Esashi : *Rev. Sci. Instrum.* **71** (2000) 3111.
- [131] G. T. Shubeita, S. K. Sekatskii, B. Riedo, G. Dietler, U. Dürig : *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 2921.
- [132] Y. Inouye, S. Kawata : *Opt. Lett.* **19** (1994) 159.
- [133] A. G. Ruiter, M. H. Moers N. F. van Hulst, M. de Boer : *J. Vac. Sci. & Technol. B* **14** (1996) 597.
- [134] R. Laddada, P.-M. Adam, P. Royer, J. L. Bijeon : *Ultramicroscopy* **37** (1998) 2142.
- [135] G. Wurtz, R. Bachelot, P. Royer : *Rev. Sci. Instrum.* **69** (1998) 1735.
- [136] A. Naber, H.-J. Maas, K. Razavi, U. C. Fischer : *Rev. Sci. Instrum.* **70** (1999) 3955.
- [137] R. Hillenbrand, F. Keilmann : *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 25.
- [138] 林直樹、石井久夫、伊藤英輔、関一彦: 応用物理, **71** (2002) 1488.

- [139] 安藤正典: 応用物理, **70** (2001) 1104.
- [140] K. Kobayashi, H. Yamada, K. Umeda, T. Horiuchi, S. Watanabe, T. Fujii, S. Hotta, K. Matsushige : *Appl. Phys. A* **72** (2001) 97.
- [141] Y. Akama, E. Nishimura, A. Sakai, H. Murakami : *J. Vac. Sci. & Technol. A* **8** (1990) 429.
- [142] U. D. Schwarz, O. Zwörner, P. Köster, R. Wiesendanger : *J. Vac. Sci. & Technol. B* **15** (1997) 1527.
- [143] 副島啓義: 電子線マイクロアナリシス, 日刊工業新聞社 (1987)
- [144] 吉野雅彦: Excel による有限要素法入門, 朝倉書店 (2002)
- [145] 須田信英: PID 制御, 朝倉書店 (1992)
- [146] M. Yoshimoto, T. Maeda, T. Ohnishi, H. Koinuma, O. Ishiyama, M. Shinohara, M. Kubo, R. Miura, A. Miyamoto : *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 2615.
- [147] K. Iwahori, S. Watanabe, T. Komeda, M. Kawai, A. Saito, Y. Kuwahara, M. Aono : *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) 3946.
- [148] K. Iwahori, S. Watanabe, M. Kawai, K. Mizuno, K. Sasaki, M. Yoshimoto : *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 7099.
- [149] K. Iwahori, S. Watanabe, M. Kawai, K. Kobayashi, H. Yamada, K. Matsuhige : *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 3223.
- [150] D. P. E. Smith : *Rev. Sci. Instrum.* **66** (1995) 3191
- [151] 上田昌宏, 石井由晴, 柳田敏雄: 応用物理, **71** (2002) 1457.
- [152] 伊藤寛: 修士論文, 京都大学工学研究科 (1998)
- [153] M. Castagne, C. Prioleau, J. P. Fillard : *Appl. Opt.* **34** (1995) 703.
- [154] A. Madrazo, R. Carminati, M. Nieto-Vesperinas, J.-J. Greffet : *J. Opt. Soc. Am. A* **15** (1998) 109.
- [155] H. Furukawa, S. Kawata : *Opt. Comm.* **148** (1998) 221.
- [156] 井上康志, 河田聡: 応用物理 **67** (1998) 1376.
- [157] 佐々木義和: 修士論文, 京都大学工学研究科 (1999)

- [158] J. Krempaský, L. Wang, M. Proctor, A. Pignolet, F. Lévy : *Solid State Commun.* **78** (1991) 1039.
- [159] 川副博司: 透明導電膜の技術, オーム社 (1999)
- [160] [Website] <http://www.hpk.co.jp/>
- [161] J. B. Judkins, R. W. Ziolkowski : *J. Opt. Soc. Am. A* **15** (1995) 1974.
- [162] D. A. Christensen : *Ultramicroscopy* **57** (1995) 189.
- [163] R. Carminati, A. Madrazo, M. Nieto-Vesperinas, J.-J. Greffet : *J. Appl. Phys.* **82** (1997) 501.
- [164] P. J. Valle, J.-J. Greffet, R. Carminati : *J. Appl. Phys.* **86** (1999) 648.
- [165] 堀裕和: 応用物理 **68** (1999) 179.
- [166] B. Hecht, H. Bielefeldt, Y. Inouye, D. W. Pohl, L. Novotny : *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 2492.
- [167] V. Sandoghdar, S. Wegscheider, G. Krausch, J. Mlynek : *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 2499.
- [168] 原正雄: 修士論文, 京都大学工学研究科 (2000)
- [169] 藤井信生: アナログ電子回路, 昭晃堂 (1996)
- [170] M. Nonnenmacher, H. K. Wickramasighe : *Ultramicroscopy* **42** (1991) 351.
- [171] T. Kalkbrenner, M. Graf, C. Durkan, J. Mlynek, V. Sandoghdar : *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 1206.
- [172] D. Haefliger and A. Stemmer : *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 3397.
- [173] 川合知二: ナノテク活用技術のすべて, 工業調査会 (2002)
- [174] T. Junno, S.-B. Carlsson, Hongqi Xu, L. Montelius, L. Samuelson : *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 548.
- [175] C. Stamm, F. Marty, A. Vaterlaus, V. Weich, S. Egger, U. Maier, U. Ramsperger, H. Fuhrmann, D. Pescia : *Science* **282** (1998) 449.
- [176] S. A. Majetich, Y. Jin : *Science* **284** (1999) 470.

- [177] S. A. Blanton, A. Dehestani, P. C. Lin, P. Guyot-Sionnest : *Chem. Phys. Lett.* **229** (1994) 317.
- [178] S. A. Empedocles, D. J. Norris, M. G. Bawendi : *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3873.
- [179] S. Fujita and N. Sugiyama : *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) 308.
- [180] 藤吉敏生: 超微粒子応用技術, 日刊工業新聞社 (1986)
- [181] 前野昌弘: 微粒子から探る物性七変化, 講談社 (2002)
- [182] 本間善夫、川端潤: パソコンで見る動く分子辞典, ブルーバックス (1999)
- [183] 小国力: Mathematica の基礎と応用, サイエンス社 (1996)
- [184] Dror Sarid : *Exploring scanning probe microscopy with Mathematica*, John Wiley & Sons Inc. (1997)
- [185] 倉本憲幸: はじめての導電性高分子, 工業調査会 (2002)
- [186] 吉野勝美: 電子・光機能性高分子, 講談社 (1989)
- [187] 吉田郵司、堀田収: 応用物理 **69** (2000) 1424.
- [188] K. Umeda, K. Kobayashi, K. Ishida, S. Hotta, H. Yamada, K. Matsushige : *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** (2001) 4381.
- [189] H. Okino, T. Ida, H. Ebihara, H. Yamada, K. Matsushige, T. Yamamoto : *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** (2001) 5828.
- [190] 須賀唯知: 鉛フリーはんだ技術, 日刊工業新聞社 (1999)
- [191] Y. Noguchi, M. Miyayama, T. Kudo : *Appl. Phys. Lett.* **77** (2001) 3639.
- [192] Y. Noguchi, M. Miyayama : *Appl. Phys. Lett.* **78** (2002) 1903.
- [193] 宮田清蔵、古川猛夫: 強誘電ポリマー, 共立出版 (1988)
- [194] A. J. Bur, J. D. Barnes, K. J. Wahlstrand : *J. Appl. Phys.* **59** (1986) 2345.
- [195] M. Hikosaka : *Polymer* **31** (1990) 458.
- [196] M. Hikosaka, K. Sakurai, H. Ohigashi, T. Koizumi : *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 2029.

- [197] 粟屋裕: 高分子素材の偏光顕微鏡入門, アグネ技術センター (2001)
- [198] 福田敦夫、竹添秀男: 強誘電性液晶の構造と物性, コロナ社 (1990)
- [199] 渡辺彰: 光学のすすめ, オプトロニクス社 (2002)
- [200] Y. Ohmori, K. Yamaguchi, K. Yoshino, Y. Inuishi : *Jpn. J. Appl. Phys.* **19** (1980) 263.
- [201] J. E. Griffith, D. A. Grigg : *J. Appl. Phys.* **74** (1993) R83.
- [202] T. Fujii, M. Suzuki, M. Miyashita, M. Yamaguchi, T. Onuki, H. Nakamura, T. Matsubara, H. Yamada, K. Nakayama : *J. Vac. Sci. & Technol. B* **9** (1991) 666.
- [203] T. Miyazaki, K. Kobayashi, T. Horiuchi, H. Yamada and K. Matsushige : *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** (2001) 4365.
- [204] X. Chen, H. Yamada, T. Horiuchi and K. Matsushige : *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) 3932.
- [205] John David Jackson : *Classical electrodynamics*, John Wiley & Sons Inc. (1999)

研究業績

公表論文

- 1 N. Satoh, K. Kobayashi, H. Yamada, S. Watanabe, T. Fujii, T. Horiuchi, K. Matsushige : Dynamic-mode AFM using the piezoelectric cantilever: Investigations of local optical and electrical properties, Applied Surface Science 188 (2002) 425-429.
- 2 N. Satoh, Watanabe, T. Fujii, K. Kobayashi, H. Yamada, K. Matsushige : Investigations of local surface properties by SNOM combined with KFM using a PZT cantilever, The Institute of Electronics, Information and Communication Engineers Vol.E85-C (2002) 2071-2076.
- 3 N. Satoh, K. Kobayashi, S. Watanabe, T. Fujii, T. Horiuchi, H. Yamada, K. Matsushige : Nanoscale Investigations of Optical and Electrical Properties by Dynamic-mode AFM Using a Piezoelectric cantilever, Japanese Journal of Applied Physics 42 (2003) 4878-4881.
- 4 N. Satoh, K. Kobayashi, S. Watanabe, T. Fujii, H. Yamada, K. Matsushige : Investigation of Polystyrene and Gold Nano Particles by Dynamic-mode AFM Using a PZT cantilever, Japanese Journal of Applied Physics (to be submitted)
- 5 N.Satoh, K. Kobayashi, S. Watanabe, T. Fujii, H. Yamada, K. Matsushige : High speed imaging by dynamic-mode AFM using a PZT cantilever, Review of Scientific Instruments (to be submitted)

学会発表(本人登壇分)

- (1) 佐藤宣夫、小林圭、山田啓文、堀内俊寿、渡辺俊二、松重和美 : 圧電薄膜カンチレバーを用いた強誘電体薄膜の微小分極領域の評価、第 61 回応用物理学学術講演会、5a-H-5、北海道工業大学、(2000 年 9 月)
- (2) 佐藤宣夫、小林圭、山田啓文、渡辺俊二、堀内俊寿、松重和美 : 圧電性薄膜カンチレバーを用いたダイナミックモード AFM : 光学的特性及び電気的特性評価への

応用、第 48 回応用物理学関係連合講演会、31p-ZD-3、明治大学、(2001 年 3 月)

- (3) N. Satoh, K. Kobayashi, H. Yamada, S. Watanabe, T. Fujii, T. Horiuchi, K. Matsushige : Dynamic-mode AFM using the piezoelectric cantilever: Investigation of local optical and electrical properties, 4th International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy, 4-TuP19, Kyoto, Japan, (Sep/2001)
- (4) 佐藤宣夫、小林圭、青木裕之、山田啓文、渡辺俊二、藤井透、堀内俊寿、松重和美 : 導電性 PZT カンチレバーを用いたダイナミックモード AFM : 光学的及び電気的特性評価への応用、第 62 回応用物理学学術講演会、13p-ZW-4、愛知工業大学、(2001 年 9 月)
- (5) 佐藤宣夫、小林圭、渡辺俊二、藤井透、堀内俊寿、山田啓文、松重和美 : 圧電薄膜カンチレバーを用いたダイナミックモード AFM : 光学的及び電気的特性評価への応用、第 49 回応用物理学関係連合講演会、28p-R-11、東海大学、(2002 年 3 月)
- (6) 佐藤宣夫、渡辺俊二、藤井透、小林圭、山田啓文、松重和美 : 導電性 PZT カンチレバーを用いたダイナミックモード SNOM、近接場光学研究グループ第 11 回研究討論会、(21)、東京工業大学、(2002 年 6 月)
- (7) 佐藤宣夫、小林圭、渡辺俊二、藤井透、堀内俊寿、山田啓文、松重和美 : 圧電薄膜カンチレバーを用いたダイナミックモード AFM - ナノスケール光学・電気物性評価 - 、第 63 回応用物理学学会学術講演会、24a-ZQ-5、新潟大学、(2002 年 9 月)
- (8) N. Satoh, K. Kobayashi, S. Watanabe, T. Fujii, T. Horiuchi, H. Yamada, K. Matsushige : Nanoscale Investigations of Optical and Electrical Properties by Dynamic-mode AFM Using a Conductive PZT Cantilever, The 10th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, 22, Hawaii, U.S.A., (Oct/2002)
- (9) 佐藤宣夫、中原雅之、小林圭、渡辺俊二、藤井透、山田啓文、松重和美 : PZT カンチレバーを用いたダイナミックモード AFM: 光学的および電気特性評価への応用、大阪大学 VBL 若手研究発表会、大阪大学、(2002 年 12 月)
- (10) N. Satoh, M. Nakahara, K. Kobayashi, S. Watanabe, T. Fujii, T. Horiuchi, S. Hotta, H. Yamada and K. Matsushige : Nanoscale Investigations of Optical and Electrical Properties of Organic Ultrathin Films by Dynamic-Mode AFM Using a Piezoelectric Cantilever, 2nd International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, P1-8, Tokyo, Japan, (Mar/2003)
- (11) 佐藤宣夫、中原雅之、小林圭、渡辺俊二、藤井透、堀内俊寿、堀田収、山田啓文、松重和美 : PZT カンチレバーを用いたダイナミックモード AFM - ナノスケール

光学・電気物性評価 - 、第 50 回応用物理学関係連合講演会、27a-G-11、神奈川大学、(2003 年 3 月)

- (12) 佐藤宣夫、中原雅之、小林圭、渡辺俊二、藤井透、堀内俊寿、山田啓文、松重和美 : PZT カンチレバーを用いたダイナミックモード SNOM - ナノスケール光学・電気物性評価 - 、第 50 回応用物理学関係連合講演会、28a-Q-8、神奈川大学、(2003 年 3 月)
- (13) 佐藤宣夫、小林圭、渡辺俊二、藤井透、山田啓文、松重和美 : PZT カンチレバーを用いたダイナミックモード SNOM によるナノ粒子識別、近接場光学研究グループ第 12 回研究討論会、(2)、山梨大学、(2003 年 6 月)
- (14) 佐藤宣夫、中原雅之、小林圭、渡辺俊二、藤井透、堀内俊寿、山田啓文、松重和美 : 圧電薄膜カンチレバーを用いたダイナミックモード AFM によるナノ粒子識別、第 64 回応用物理学会学術講演会、30a-D-3、福岡大学、(2003 年 8 月)
- (15) N. Satoh, K. Kobayashi, S. Watanabe, T. Fujii, H. Yamada and K. Matsushige : Investigation of nanoparticles by dynamic-mode AFM using a PZT cantilever, 7th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces, and Nanostructures, 17P050, Nara, Japan, (November/2003)

受賞

- (I) 佐藤宣夫 : 平成 12 年度 京都大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー若手研究助成受賞研究
「圧電薄膜カンチレバーを用いた強誘電体薄膜の微小分極領域の評価」
- (II) 佐藤宣夫 : 2000 年度 関西テクノアイデアコンテスト 努力賞
「PZT カンチレバーを用いた近接場光学顕微鏡とレーザ励起蛍光分析との複合化装置」
- (III) 佐藤宣夫 : 平成 13 年度 京都大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー若手研究助成受賞研究 優秀賞
「導電性 PZT カンチレバーを用いたダイナミックモード AFM の開発改良」
- (IV) 佐藤宣夫 : 2001 年度 関西テクノアイデアコンテスト ソニー特別賞
「PZT カンチレバーを用いたポータブル AFM」
- (V) 佐藤宣夫 : 平成 14 年度 京都大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー若手研究助成受賞研究
「PZT カンチレバーの作製・加工」

謝辞

本研究は、京都大学大学院 工学研究科 電子工学専攻 教授 松重和美 先生のご指導を賜ることで行われたものであり、ここに博士論文として纏めることができました。本研究を遂行する上で終始丁寧なご鞭撻、公私に渡るご支援、心温まる激励をいつも頂きました。深く感謝いたします。

また京都大学大学院 工学研究科 高分子化学専攻 教授 伊藤紳三郎 先生、ならびに京都大学 国際融合創造センター 教授 酒井明 先生よりご審査およびご助言を賜りましたことに対し、厚く御礼申し上げます。

京都大学大学院 工学研究科 電子工学専攻 助教授 山田啓文 先生には、終始適切なご指導やご助言を頂きました。また投稿論文や学会発表、博士論文の執筆に際して、内容についてのご討論、親切な添削をして頂きました。ここに心より感謝の意を表します。

京都大学大学院 工学研究科 同専攻の堀内俊寿 先生、石田謙司 先生には、本研究を進めるに当たり、研究会をはじめとする様々な機会において適切なご指導、心温かいご助言を頂きました。深く感謝いたします。

京都大学 国際融合創造センター 助手 小林 圭 先生には、本研究の終始に渡り私の指導にご尽力を頂き、特にお世話になりました。また折りに触れて頂きました助言は、何物にも代え難い財産となりました。ここに心より感謝の意を表します。

株式会社ニコンの藤井透 博士、渡辺俊二 博士には、本研究で必要となる PZT 薄膜カンチレバーを提供して頂き、また学会等でお会いする際にも数多くの貴重なご助言を頂きました。この場をお借りして御礼申し上げます。

防衛大学校 沖野裕丈 先生、東京大学 野口祐二 先生、姫路工業大学 藤沢浩訓 先生には、貴重な強誘電体試料のご提供、また評価手法などの知見を賜りました。この場をお借りして御礼申し上げます。

京都大学大学院 工学研究科 高分子化学専攻 助手 青木裕之 先生には、近接場光学顕微鏡、ナノ粒子を用いた試料の作製方法などの知見を賜りました。深く感謝致します。

産業創造研究所の堀田 収 博士には、M5T 分子をご提供して頂きました。この場をお借りして御礼申し上げます。

文部科学省 ナノテクノロジー総合支援プロジェクト 産官学連携研究員 大村英治氏、桑島修一郎氏には装置取り扱いに関してのご指導、そしていつも温かいご支援を頂きました。厚く御礼申し上げます。

京都大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリーにおきましては原子間力顕微鏡、走査電子顕微鏡、X線回折装置、強誘電体評価装置などを快く使用させて頂きました。日頃より運営に携わる関係者の皆様に、厚く御礼申し上げます。

名古屋工業大学名誉教授 梅野正義 先生には、学部生から修士課程の間、指導教官としてご指導を賜り、京都大学大学院 工学研究科への進学のお機会を与えて下さいました。また同学 大学院都市循環システム工学専攻 教授 神保孝志 先生、機能工学専攻 教授 江川孝志 先生、都市循環システム工学専攻 助教授 曾我哲夫 先生、機能工学専攻 助手 石川博康 先生、都市循環システム工学専攻 助手 林 靖彦 先生のほか多くの先生方に温かいご支援を頂きました。この場をお借りして御礼申し上げます。

京都大学 大学院 工学研究科 電子工学専攻 松重研究室の皆様、研究生活の全般においてお世話になりました木村邦子 氏、籠 恵太郎 氏、八尋正幸 氏、Ivo Rietveld 氏ほか、本学同専攻博士後期課程に在籍した野田 啓 氏、宮崎 崇 氏、福間剛士 氏に深く感謝致します。本学同専攻博士後期課程在学中の一井 崇 氏、木村建次郎 氏のほか、本学同専攻修士課程在学中の中原雅之 氏をはじめ、川口 剛 氏、宮戸祐治 氏、望月和之 氏、勝本一誠 氏、金原秀療 氏、三木裕平 氏、與田 直 氏より、多大なるご協力、温かいご声援を頂いたことで、とても気持ちの良い研究生活を送ることができました。深く感謝致します。また限られた紙面では、お世話になった松重研究室関係者の全ての皆様のお名前を書くことができませんが、深く感謝致します。

事務的な面のみならず、常に親切なお心遣いを頂きました松重研究室の事務補佐員、林田知子さんに深く感謝致します。

本研究において近接場光学顕微鏡に関することをはじめ、全般において互いに切磋琢磨し、お世話になりました京都大学大学院 工学研究科 同専攻藤田研究室の金田昭男 氏に深く感謝します。

最後に、私を理解し応援してくれた岐阜と姫路の両親、家族、そして何よりも生活に安らぎを与え、またいつも笑顔で温かく励ましてくれた妻・順子さんに心より感謝します。

平成 15 年 11 月 16 日